

---

# Elektrochemische Charakterisierung der Grenzflächen von Kompositkathoden im System LiFePO<sub>4</sub>/Polymerelektrolyt

---

Zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) von dem Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt genehmigte Dissertation  
von **Dipl.-Chem. Verena Wurster** aus Pforzheim

1. Gutachter: PD Dr. René Hausbrand
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Darmstadt, 2019 – D17

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



---

Wurster, Verena: Elektrochemische Charakterisierung der Grenzflächen von Kompositkathoden  
im System  $\text{LiFePO}_4$ /Polymerelektrolyt

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt – D 17

Tag der Einreichung: 14.05.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 01.07.2019

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-89670

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/8967>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

---

Ort, Datum

---

Verena Wurster





---

## Kurzzusammenfassung

Grenzflächenwiderstände zwischen den verschiedenen Komponenten von Batteriezellen begrenzen deren Schnelllade- und Entladefähigkeit. Diese Fähigkeit wird jedoch für verschiedene Anwendungen wie die Elektromobilität benötigt. Um Grenzflächenwiderstände zu verringern, ist es notwendig zu verstehen, an welcher Grenzfläche sie entstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Festkörperbatterien auf Polymerbasis charakterisiert, welche eine Lithiumeisenphosphat (LFP)/ PEO-LiTFSI-Kompositkathode, einen Polymerelektrolytseparator und eine Lithium-Metall-Anode enthalten.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine etablierte Methode zur Unterscheidung verschiedener Beiträge des Zellwiderstandes und ermöglicht somit die Charakterisierung der Grenzflächenwiderstände. Zur Charakterisierung des, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, komplexen Polymerelektrolytsystems, ist die Verwendung geeigneter Modellsysteme notwendig um einzelne Widerstände einer Zelle mittels Impedanzspektroskopie zuzuordnen. Mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) werden im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität und die Ausbildung von Grenzflächen zwischen den Materialien der Kompositkathode charakterisiert.

Die charakterisierten Kathoden wurden mittels einer lösungsmittelfreien Prozessierung hergestellt. Der Einfluss dieser Prozessierung auf die verschiedenen Grenzflächen wird untersucht. Die Widerstände zu den, der Kathode benachbarten Schichten werden im Rahmen dieser Arbeit minimiert. Für den Widerstand zwischen Kathodenaktivmaterial LFP und Polymerelektrolyt (*charge transfer* Widerstand) wird eine Abhängigkeit vom Ladezustand und von der Laderichtung ermittelt. Dieses Verhalten trägt zum Verständnis der Lade-Entladekinetik des LFP bei.

---

## Abstract

Interface resistances between the different components of battery cells limit their fast charge and discharge capability as required for different applications such as electromobility. In order to decrease interfacial resistances, it is necessary to understand at which individual interface they arise and how they can be controlled.

In this work, dry polymer cells containing a lithium iron phosphate (LFP)/PEO-LiTFSI composite cathode, a polymer electrolyte separator and a lithium metal anode are characterized.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a well-established technique for the distinction of different contributions to the internal cell resistance and allows the characterization of interface resistances. To characterize the complex polymer electrolyte system, used in this work, the use of suitable model systems is necessary to assign individual resistances in a cell by impedance spectroscopy. Photoelectron spectroscopy (XPS) is used to characterize the reactivity and the formation of interfaces between the materials of the composite cathode.

The characterized cathodes were produced by dry processing. The influence of this processing on the different interfaces is investigated. The resistances to the adjacent layers are minimized in the context of this work. For the resistance between cathode active material LFP and polymer electrolyte (charge transfer resistance), a dependency on the state of charge and the charge direction is determined. This behavior contributes to the understanding of the charge-discharge kinetics of the LFP.

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Kurzzusammenfassung .....	v
Abstract .....	vi
<b>I. Einleitung und Grundlagen .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivation .....	1
1.2. Stand der Technik und Zielsetzung der Arbeit .....	3
1.3. Struktur der Arbeit .....	6
<b>2. Grundlagen .....</b>	<b>9</b>
2.1. Lithiumbatterien .....	9
2.1.1. Funktionsprinzip einer Batterie .....	9
2.1.2. Batteriekenngrößen .....	10
2.1.3. Widerstände in einer Zelle .....	12
2.1.4. Aktivierungsenergien .....	15
2.1.5. Feststoffelektrolyte .....	16
2.2. Materialien .....	17
2.2.1. Polyethylenoxid (PEO) .....	17
2.2.2. Lithiumbis(trifluorsulfonyl)imid (LiTFSI) .....	18
2.2.3. Lithiumeisenphosphat als Kathodenaktivmaterial .....	19
2.2.4. Lithium-Metall als Anode .....	24
2.2.5. Ruß als Leitadditiv .....	25
2.3. Kompositkathoden .....	25
2.4. Reaktivität und Ladungstransfer an Grenzflächen .....	27
2.5. Experimentelle Grundlagen .....	29
2.5.1. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) .....	29
2.5.2. Photoelektronenspektroskopie .....	30
<b>3. Testsysteme und Methoden .....</b>	<b>33</b>
3.1. Testzellen .....	33
3.1.1. Bestandteile der Zellen .....	34
3.1.2. Lösungsmittelfreie Herstellung der Kathoden .....	35
3.1.3. Aufbau verschiedener Zelldesigns .....	36
3.2. Zellen mit Referenzelektrode .....	39
3.2.1. Theorie .....	39
3.2.2. Aufbau und Lithiierung .....	40
3.3. Chemische Delithiierung .....	43
3.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	44
3.4.1. Messung .....	44
3.4.2. Auswertung .....	44
3.5. Charakterisierung der Grenzflächen mittels XPS .....	49
3.5.1. Das integrierte System Daisy-Bat .....	49
3.5.2. Parameter zur Schichtherstellung .....	50
3.5.3. Grenzflächenexperimente .....	53
3.6. Weitere analytische Methoden .....	54
3.6.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM), EDX und FIB .....	54
3.6.2. Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) .....	55

3.6.3.	Röntgenbeugungsanalyse (XRD) .....	55
3.6.4.	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) .....	56
3.6.5.	BET-Isothermen .....	56
<b>II.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>57</b>
<b>4.</b>	<b>Referenzanalysen an den eingesetzten Pulvern .....</b>	<b>57</b>
4.1.	Elementaranalyse der LFP und FP Pulver mittels ICP-OES .....	57
4.2.	Kristallstrukturanalyse der LFP und FP Pulver mittels Röntgendiffraktion (XRD) ....	58
4.3.	Charakterisierung der Reinmaterialien mittels XPS .....	59
<b>5.</b>	<b>Methodenentwicklung zur Charakterisierung einzelner Widerstände .....</b>	<b>69</b>
5.1.	Detektierbare Widerstände mittels der einzelnen Zelldesigns .....	69
5.1.1.	Kathodensymmetrische Zellen .....	69
5.1.2.	Zellen mit ionisch blockierenden Elektroden .....	70
5.2.	Zuordnung der Vollzellwiderstände mittels symmetrischer Zellen .....	71
5.3.	Zellen mit Referenzelektrode .....	76
5.3.1.	Artefakte und Stabilität der Referenzelektroden .....	77
5.3.2.	Vergleich der Spektren mit denen symmetrischer Zellen .....	79
<b>6.</b>	<b>Charakterisierung und Optimierung der Widerstände .....</b>	<b>81</b>
6.1.	Charakterisierung der Widerstände zu den kathodenbenachbarten Schichten .....	81
6.1.1.	Widerstand zwischen Kompositkathode und Aluminium Stromableiter .....	81
6.1.2.	Widerstand zwischen Kompositkathode und Polymerelektrolytschicht .....	93
6.2.	Charakterisierung der Kathodenwiderstände im Ausgangszustand .....	97
6.3.	Charakterisierung der Kathoden im geladenen Zustand .....	102
6.3.1.	Experimentelle Ergebnisse zum irreversiblen Prozess .....	106
6.3.2.	Auflistung und Diskussion der Einflussfaktoren .....	117
6.3.3.	Diskussion eines möglichen Reaktionsmechanismus .....	119
<b>7.</b>	<b>Charakterisierung der kathodeninternen Grenzfläche .....</b>	<b>121</b>
7.1.	Untersuchung Reaktivität und Bildung der Grenzflächen mittels XPS .....	121
7.1.1.	Grenzflächenexperiment PEO auf gesputtertes LFP .....	121
7.1.2.	Grenzflächenexperiment LiTFSI auf gesputtertes LFP .....	127
7.1.3.	Bandanpassung während der Grenzflächenexperimente .....	131
7.1.4.	Grenzflächenexperiment PEO auf LFP und FP Pulver .....	134
7.2.	Charakterisierung des <i>charge transfer</i> Widerstandes mittels EIS .....	137
7.2.1.	<i>Charge transfer</i> Widerstand in flüssig prozessierten Kathoden .....	137
7.2.2.	<i>Charge transfer</i> Widerstand in trocken prozessierten Kathoden .....	139
7.2.3.	Diskussion der Lade- Entladekinetik .....	140
<b>8.</b>	<b>Ergänzende Ergebnisse .....</b>	<b>143</b>
8.1.	Aktivierungsenergien der untersuchten Prozesse .....	143
8.2.	Bewertung der Ergebnisse aus Vollzellen .....	147
8.3.	Überprüfung der Ratenfähigkeit .....	149
<b>9.</b>	<b>Resümee, Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>153</b>
9.1.	Resümee .....	153
9.2.	Zusammenfassung und Ausblick .....	155

---

Abbildungsverzeichnis .....	159
Tabellenverzeichnis .....	167
Literaturverzeichnis.....	169
Anhang .....	175
Veröffentlichungen .....	183
Lebenslauf .....	184



---

# I. Einleitung und Grundlagen

---

---

## 1. Einleitung

---

### 1.1. Motivation

Lithium-Ionen-Batterien werden bereits vielfältig angewendet, zum Beispiel in Laptops, Digitalkameras oder Mobiltelefonen.<sup>1, 2</sup> Um den immer weiter steigenden CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu senken, und aufgrund der immer knapper werdenden fossilen Rohstoffe, werden lithiumbasierte Batterien mit höheren Energie - und Leistungsdichten benötigt.<sup>3, 4</sup> Diese dienen zum einen dem Automobylantrieb und zum anderen der Speicherung des von Wind- und Solarenergie erzeugten Stroms.<sup>2, 3</sup>

Umso leistungsfähiger die Batteriepacks werden, desto wichtiger werden Sicherheitsaspekte. Diese spielen vor allem bei der Anwendung im Automobil eine entscheidende Rolle. Der Ersatz des üblicherweise verwendeten, entflammaren organischen Flüssigelektrolyten durch einen polymeren Elektrolyten trägt in hohem Maße zur Erhöhung der Sicherheit bei.<sup>5, 6</sup> Bei den polymerbasierten Elektrolyten wird zwischen Gel- und festen Polymerelektrolyten unterschieden. In Zellen mit Gelelektrolyten, welche kommerziell erhältlich sind, ist ein Lösungsmittel im Polymer gebunden, wohingegen im festen Polymerelektrolyten (SPE, *solid polymer electrolyte*) nur das Polymer und ein Leitsalz vorliegen.<sup>6</sup> Dieser feste Polymerelektrolyt übernimmt aufgrund der guten mechanischen Stabilität gleichzeitig die Funktion des Separators. Hierdurch wird das Batteriedesign in derartigen Polymerzellen vereinfacht, da keine zusätzliche Separatorschicht benötigt wird. Dies erhöht ebenfalls die Flexibilität der Zellen.<sup>6, 7</sup> Aufgrund der geringeren Reaktivität der Makromoleküle im Gegensatz zu organischen Lösungsmitteln und der Verringerung des Lithium-Dendritenwachstums wird außerdem die Lebensdauer der Batterien erhöht.<sup>5, 7-9</sup>

Eine wichtige Eigenschaft, welche entscheidend zum Erfolg batteriebetriebener Fahrzeuge beiträgt, ist die Schnelllade- und Entladefähigkeit der Batterien.<sup>4</sup> In kommerziellen Batterien sind aktuell Lade- bzw. Entladezeiten von einer halben Stunde möglich.<sup>10</sup>

Hohe Widerstände in der Zelle, welche die Ladungsträgerbewegung hemmen, behindern die Schnelladefähigkeit. Aufgrund der Überspannungen, welche durch die Zellwiderstände hervorgerufen werden, wird außerdem die Lade- bzw. Entladeschlussspannung erreicht, ohne die gesamte Kapazität der Zelle auszuschöpfen.<sup>11</sup> Daher muss der Gesamtwiderstand der Zellen minimiert werden, um auch mit hohen Laderaten die gesamte Kapazität der Zelle zu erhalten. Hierfür ist das Verständnis der Ursachen der verschiedenen Widerstände essentiell.

Neben dem Widerstand der Ladungsträger innerhalb einer Phase, welcher durch die Leitfähigkeit bestimmt wird, existieren Widerstände an den Grenzflächen innerhalb der Zellen. Hierbei handelt es sich sowohl um Grenzflächen innerhalb der Kompositelektroden, als auch um die Grenzflächen zwischen den verschiedenen Komponenten. An den Grenzflächen kann sowohl ein schlechter Kontakt, als auch die Bildung von Zwischenschichten oder Raumladungszonen den Übergang der Ladungsträger hemmen.<sup>12</sup> In Abbildung 1 ist eine Polymerzelle bestehend aus Kompositkathode, Anode und Polymerelektrolyt schematisch dargestellt. Die Grenzflächen zwischen den einzelnen Komponenten, sowie die auftretenden Widerstände sind eingezeichnet.

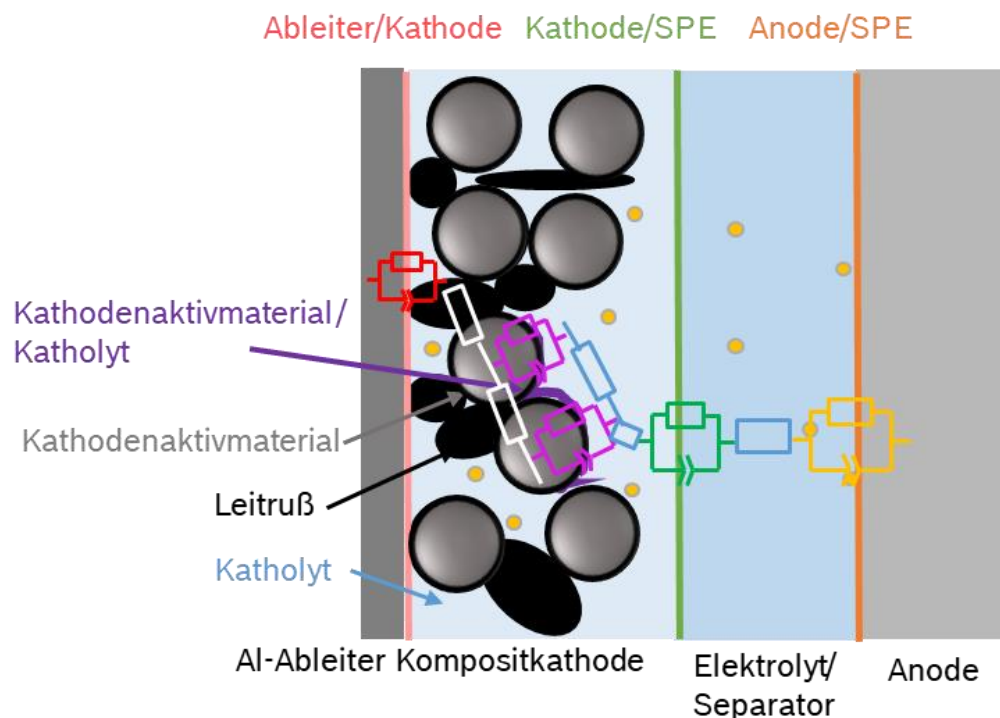


Abbildung 1. Schematische Darstellung einer Lithiumpolymerbatterie mit einer Kompositkathode und einer Li-Metallanode. Die verschiedenen Grenzflächen sind markiert und die Widerstände eingezeichnet.

Bei der Anwendung eines festen Polymerelektrolyten werden aufgrund der schlechteren mechanischen Kontaktierung höhere Widerstände zwischen den Komponenten erwartet als bei Zellen mit flüssigem Elektrolyt.<sup>4</sup> Ebenfalls lässt sich eine schlechtere Ratenfähigkeit der Zellen mit polymerem Elektrolyt beobachten.<sup>13</sup> Flüssiger Elektrolyt kann in die poröse Struktur der Kompositkathode eindringen, woraus eine gute Benetzung des Aktivmaterials resultiert. In Zellen mit polymerem Elektrolyt wird dieser als feste Separatorschicht zwischen den Elektroden verwendet. Zudem wird der polymere Elektrolyt zur Gewährleistung der ionischen Leitfähigkeit in der Kompositkathode benötigt. Dieser sogenannte Katholyt wird während der Kathodenherstellung in das Kathodenkomposit eingebracht. Hier ist eine gute Durchmischung



---

der Komponenten während der Herstellung entscheidend. Jedoch lässt sich keine so gute Benetzung des Aktivmaterials durch den Elektrolyten in Polymerkathoden erzielen, wie das in Zellen mit flüssigem Elektrolyt der Fall ist.

Des Weiteren ist die ionische Leitfähigkeit im polymeren Elektrolyt bei Raumtemperatur deutlich geringer als im flüssigen Elektrolyten.<sup>4, 14</sup> Die Leitfähigkeit im Polymer zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Daher wird eine erhöhte Betriebstemperatur benötigt um eine ausreichende ionische Leitfähigkeit zu erreichen.<sup>8, 13</sup> Durch diese erhöhte Temperatur werden möglicherweise Reaktionen zwischen den generell eher wenig reaktiven Komponenten in der Zelle gefördert. Bisher sind Zellen mit solchen trockenen polymeren Elektrolyten nur wenig untersucht, weshalb die Charakterisierung der einzelnen Grenzflächen wichtige Hinweise über das System liefert.

## **1.2. Stand der Technik und Zielsetzung der Arbeit**

Neben den kommerziell verbreiteten Lithium-Ionen-Akkumulatoren mit organischem Flüssigelektrolyt sind auch Lithium-Polymer-Akkumulatoren kommerziell erhältlich. Diese in den 1970ern eingeführte Materialklasse enthalten eine gelartige Separatorfolie. Diese besteht aus einem Polymer, welches einen organischen Elektrolyten bindet.<sup>6</sup> Diese unter dem Begriff Lithium-Polymer Akkumulatoren bekannten Batterien, werden verbreitet im Modellbau eingesetzt und werden auch immer häufiger in Mobiltelefonen verwendet.<sup>15</sup> In festen Polymerelektrolyten (SPE), welche im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert wurden, ist hingegen kein flüssiges, organisches Lösungsmittel vorhanden. Dies birgt viele Vorteile wie ein geringes Gewicht, eine hohe Energiedichte, eine erhöhte Flexibilität der Zellen und eine erhöhte Sicherheit, da keine entflammaren Lösungsmittel verwendet werden.<sup>16, 17</sup>

Ebenfalls ist in Zellen mit festem polymerem Elektrolyten der Einsatz einer Lithium-Metall-Anode möglich. Der Einsatz einer Lithiummetallanode ermöglicht die höchsten Zellspannungen und die höchsten Energiedichten.<sup>9</sup>

Zellen mit festen polymeren Elektrolyten sind bisher noch nicht kommerziell erhältlich, da solche Elektrolyte neben den vielen Vorteilen den Nachteil einer geringen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur aufweisen und daher nur für spezielle Anwendungen verwendet werden können.

Zur Herstellung von festen Polymerelektrolyten und von Kathoden, welche solche Elektrolyte enthalten, wird standardmäßig Lösungsmittel verwendet.<sup>18</sup> In diesem werden die verschiedenen Komponenten gemischt, das Leitsalz löst sich im Polymer und die Paste wird als dünne Schicht auf eine Folie aufgetragen. Im Anschluss dampft das Lösungsmittel ab.

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kathoden über ein trockenes Prozessieren hergestellt. Ziel dieses trockenen Prozessierens ist, neben der Ersparnis der Kosten und der Prozessdauer, ein Ausschluss von Lösungsmittel- und Wasserresten im Kathodenverbund. Diese bleiben bei der flüssigen Prozessierung in der Kathode zurück und können zu Reaktionen und daraus entstehenden erhöhten Widerständen an den Grenzflächen zwischen den Materialien führen.

Als zu untersuchendes Modellsystem wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Kathodenkomposit gewählt, welches aus folgenden Materialien besteht: dem Kathodenaktivmaterial Lithiumeisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP), einem polymeren Elektrolyten Polyethylenoxid (PEO), welcher durch Zusatz des Leitsalzes Lithiumbis(trifluorsulfonyl)imid ( $\text{LiTFSI}$ ) die ionische Leitfähigkeit in der Kathode gewährleistet und einem Leitrüß, welcher die elektronische Leitfähigkeit der Kathode verbessert. Das in dieser Arbeit als Separatorschicht verwendete Polymerelektrolytsystem enthält neben PEO und  $\text{LiTFSI}$  eine Polystyrolphase, wodurch es erhöhte mechanische Eigenschaften aufweist, welche die Dendritenbildung verhindern und damit den Einsatz einer Lithium-Anode ermöglichen.

PEO wird bevorzugt als Polymer in festen Polymerzellen verwendet, da es mit Lithiumsalzen versetzt eine für ein Polymer hohe Leitfähigkeit aufweist.  $\text{LiTFSI}$  eignet sich sehr gut als Leitsalz, da das Anion aufgrund seiner delokalisierten formal negativen Ladung mit unpolaren, organischen Substanzen mischbar ist.<sup>6</sup>

Lithiumeisenphosphat ist ein vielversprechendes Kathodenaktivmaterial und eignet sich gut für den Einsatz mit dem Polymerelektrolyten PEO- $\text{LiTFSI}$ , da es mit seinem Spannungsplateau von 3,45 V gegen Lithium unterhalb der Spannung liegt, bei der allgemein eine Zersetzung des PEO beobachtet wird (4 V).<sup>18</sup>

Die Grenzflächenwiderstände in einem solchen Polymerelektrolyt-Kompositkathodensystem sind bisher nur wenig untersucht. Hanai et al. untersuchten ein Kathodenkomposit der gleichen Materialien mittels Impedanzspektroskopie.<sup>18–20</sup> Die von Hanai et al. untersuchten Kathoden, wurden jedoch mittels lösungsmittelbasierter Prozessierung unter Verwendung von Acetonitril hergestellt.

Hanai et al. verwendeten unterschiedliche Zellaufbauten um die verschiedenen Widerstände in der Zelle aufzuklären. Hierbei wurden die Kathodenwiderstände bei Ladezuständen zwischen 0 % und 40 % untersucht.<sup>18</sup> Jedoch konnten sie nicht alle im Impedanzspektrum erkennbaren Widerstände aufklären.<sup>20</sup> Für den *charge transfer* Widerstand konnten sie eine Verringerung des Widerstandes während des Ladevorgangs von SOC 0 zu SOC 40 detektieren. Beim anschließenden Entladen stieg dieser reversibel wieder an.<sup>18</sup>

In dieser Arbeit werden ausgehend von den, von Hanai et al. erlangten Erkenntnissen, LFP/PEO- $\text{LiTFSI}$  Kompositkathoden mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Mittels der

---

Verwendung von Referenzelektroden und mittels chemischer Delithiierung können geladene Kathoden mit einem Ladezustand von bis zu 100 % untersucht werden.

Die genauen Ursachen der Grenzflächenwiderstände in polymerbasierten Batterien sind noch weitgehend ungeklärt. Mögliche Ursachen sind Reaktionsschichten und Doppelschichteffekte. Diese können mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht werden. XPS ist eine Methode zur chemischen Charakterisierung von Oberflächen. Es können jedoch auch Grenzflächen zwischen einzelnen Materialien charakterisiert werden.

Grenzflächenexperimente, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind von der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung der TU Darmstadt beschrieben.<sup>1, 12, 21–23</sup> Im Rahmen der Batterieforschung lassen sich die Grenzflächen zwischen Elektrodenaktivmaterialien und sowohl festen als auch flüssigen Elektrolyten *in situ* charakterisieren. Hierbei wird durch das Aufbringen einer dünnen Elektrolytschicht auf die Oberfläche des Kathodenaktivmaterials eine planare Grenzfläche zwischen diesen Materialien erzeugt. Potenzielle Reaktionsprodukte an dieser Grenzfläche werden mittels XPS detektiert. Mit Experimenten dieser Art wird im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal LFP als Kathodenaktivmaterial untersucht.

XPS Messungen an LFP-Kompositkathoden wurden bereits von einigen Arbeitsgruppen durchgeführt. Herstedt et al. untersuchten zum Beispiel den Einfluss von flüssigem Elektrolyt auf LFP Kompositkathoden während des Zyklierens und zeigten eine hohe Stabilität des Phosphats mit dem Elektrolyten.<sup>24</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Oberflächen der Kompositkathoden im Ausgangszustand und nach dem Zyklieren charakterisiert, welche jedoch Polymerelektrolyt enthalten.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Grenzflächen innerhalb einer Lithium-Polymerbatterie zu charakterisieren und die Wirkmechanismen an diesen zu verstehen. Mit dem Verständnis der Widerstände können diese optimiert werden. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Kathodenseite. Es werden sowohl die Grenzflächen zwischen der Kathode und den der Kathode benachbarten Schichten, als auch der kathodeninterne Widerstand charakterisiert und, soweit möglich, optimiert. Der Lithiierungsmechanismus des Kathodenaktivmaterials LFP wurde bereits vielfältig untersucht, allerdings konnte bisher noch keine allgemeingültige Theorie gefunden werden (siehe 2.2.3). Durch die impedanzspektroskopische Charakterisierung der kathodeninternen Widerstände bei verschiedenen Ladezuständen der Kathode wird im Rahmen dieser Arbeit ein Beitrag zur Aufklärung dieses Mechanismus geleistet.

---

### 1.3. Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

In Kapitel 2 werden die zum Verständnis dieser Arbeit benötigten Grundlagen der Batterien, Materialien und Charakterisierungsmethoden vorgestellt. In Kapitel 3 folgt die Beschreibung der verwendeten Testsysteme. Hier werden die Herstellung der Kathoden, der Aufbau der verwendeten Testzellen und die Anwendung der Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

Im Ergebnis- und Diskussionsteil, welcher die Kapitel 4-8 umfasst, werden die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

In Kapitel 4 werden Referenzanalysen an den eingesetzten Pulvern vorgestellt. Das in den Kompositkathoden eingesetzte LFP Pulver und ein daraus durch chemische Delithiierung erhaltenes Eisenphosphatpulver ( $\text{FePO}_4$ , FP) werden hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrer Kristallinität untersucht. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden sowohl diese Pulver, als auch LiTFSI Pulver und LFP- und LiTFSI Dünnschichten charakterisiert.

In Kapitel 5 wird die Methodenentwicklung zur Charakterisierung der Grenzflächen in Polymerbatterien mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) vorgestellt. Ziel hierbei ist es, die für die Ladungsträger an den Grenzflächen auftretenden Widerstände aufzuklären. Im Impedanzspektrum einer Vollzelle bestehend aus Kathode, Anode und Polymerelektrolyt sind die Beiträge der Widerstände an den verschiedenen Grenzflächen einer Zelle zumeist überlagert und nicht separat analysierbar. Die Lithium-Ionen und die Elektronen müssen während des Zellbetriebs die verschiedenen, in Abbildung 1 eingezeichneten Grenzflächen überwinden. Um die aus den Impedanzanalysen hervorgehenden Einzelwiderstände den jeweiligen Grenzflächen zuzuordnen, werden in dieser Arbeit verschiedene Modell-Zelldesigns verwendet. Diese Zelldesigns und die damit messbaren Widerstände werden in Kapitel 5 vorgestellt.

Die lösungsmittelfreie Prozessroute der Kathoden erschwert sowohl eine gute elektronische Anbindung an den benachbarten Stromableiter als auch eine gute ionische Anbindung an die benachbarte Polymerelektrolytschicht. In Kapitel 6 wird die Charakterisierung und Optimierung der Widerstände in Zellen mit trocken prozessierten Polymer-Kompositkathoden beschrieben. Hierbei wird auch die Herkunft eines unbekannten Widerstandes analysiert. Dafür wurden vielfältige Variationen an den Kompositkathoden durchgeführt.

In Kapitel 7 wird die kathodeninterne Grenzfläche charakterisiert. Dies erfolgt unter anderem mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Mittels Grenzflächenexperimenten wird die Reaktivität der in der Kompositkathode eingesetzten Materialien an der Grenzfläche

---

untersucht. Ebenfalls wird der kathodeninterne Widerstand (*charge transfer* Widerstand) bei verschiedenen Ladezuständen der Zellen mittels EIS charakterisiert.

In Kapitel 8 werden ergänzende Ergebnisse vorgestellt. Hierzu gehört die Bestimmung der Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse, die Betrachtung der möglichen Charakterisierung der Widerstände anhand von Vollzellen und die Auswirkung der Optimierung der Grenzflächenwiderstände auf die Ratenfähigkeit der Zellen.



---

## 2. Grundlagen

---

### 2.1. Lithiumbatterien

Im Folgenden wird das Funktionsprinzip einer Batterie am Beispiel einer Lithium-Polymerbatterie erläutert. Im Anschluss werden thermodynamische und praktische Batteriekenngrößen, sowie die Kinetik einer Zelle, welche durch Widerstände und Aktivierungsenergien gegeben ist, vorgestellt.

#### 2.1.1. Funktionsprinzip einer Batterie

In einer Batterie findet die Umwandlung der in dieser enthaltenen chemischen Energie in elektrische Energie statt.<sup>25</sup> Eine Batterie besteht aus mehreren galvanischen Elementen, welche in dieser Arbeit allgemein als Zelle bezeichnet werden. Bei den hier untersuchten Zellen handelt es sich um Akkumulatoren. Dies sind wieder aufladbare Batterien, in welchen die Rückumwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie, ein Laden der Zelle, möglich ist.

Eine klassische Lithium-Ionen-Zelle besteht aus zwei Elektroden, welche sowohl eine ionische, als auch eine elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Diese werden durch einen mit Elektrolyt getränkten Separator elektronisch getrennt. Dieser Elektrolyt enthält ein gelöstes Lithiumsalz, wodurch er die ionische Leitfähigkeit im Separator gewährleistet. Der elektronische Transport erfolgt während des Betriebs über die metallischen Stromableiter und einen äußeren Stromkreislauf. In Abbildung 2 ist schematisch eine Lithium-Batterie während des Entladevorgangs mit dem Transport der Lithium-Ionen und der Elektronen dargestellt.

Anode und Kathode werden konventionell über den Entladeprozess definiert. Während dieses Prozesses wird an der Anode Lithium zu  $\text{Li}^+$ -Ionen oxidiert (siehe (1)).



Als Kathodenaktivmaterial wird das Material der Kathode bezeichnet, welches Lithium speichern und abgeben kann. Hierfür wird ein Material mit einem höheren elektrochemischen Standardpotential als das der Anode gewählt. Häufig werden hierfür Übergangsmetalloxide oder auch Lithiumeisenphosphat (LFP) verwendet. An der Kathode werden während des Entladeprozesses die von der Anode zur Kathode gewanderten  $\text{Li}^+$ -Ionen zusammen mit den Elektronen eingelagert (siehe (2)).



Während des Vorgangs wird mit LFP als Kathodenaktivmaterial Fe(III) zu Fe (II) reduziert. Während des Ladevorgangs finden die aufgeführten Prozesse in umgekehrter Reihenfolge statt.

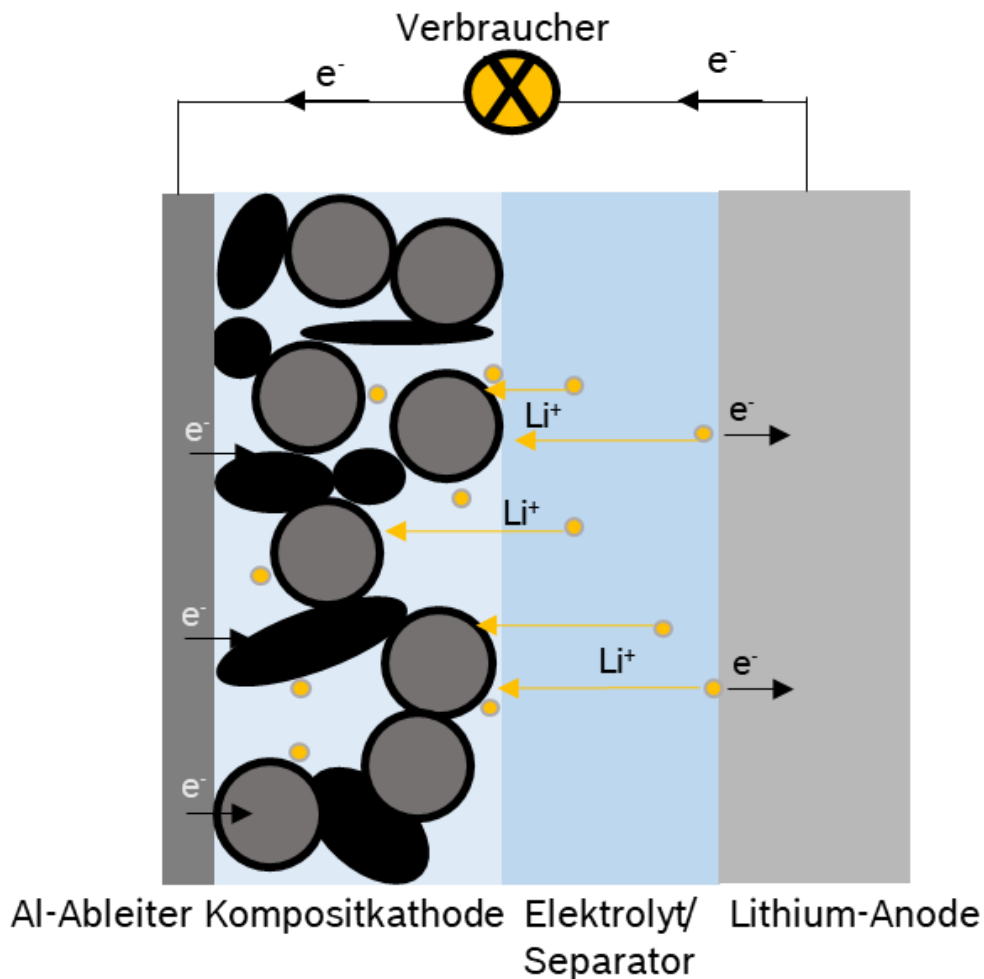


Abbildung 2. Schematischer Aufbau einer Lithium-Batterie mit  $Li^+$ - und Elektronentransport während des Entladevorgangs.

### 2.1.2. Batteriekenngrößen

Allgemein bekannte thermodynamische Kenngrößen einer Batterie sind die Energiedichte (Wh/kg), die Zellspannung (V) und die Kapazität der Zelle (Ah). Neben diesen, werden im folgenden Größen, welche sich auf den praktischen Betrieb einer Batterie beziehen vorgestellt. Hierbei handelt es sich zum einen um die als C-Rate bezeichnete Lade-/Entladerate einer Zelle und zum anderen um den als SOC (*state of charge*) bezeichneten Ladezustand der Batterie.



---

## Energiedichte

Batterien mit einer hohen spezifischen Energiedichte herzustellen ist das Ziel der Batterieforschung.<sup>26</sup> Die Energie einer Batterie ist das Integral der Spannung über die transferierte Kapazität. Dies entspricht der Fläche unter der Ladekurve der Batterie. Eine solche Kurve ist für eine Zelle mit einer LFP Kathode und einer Lithiumanode in Abbildung 7 dargestellt. Damit trägt sowohl eine hohe Zellspannung als auch eine hohe Kapazität des Aktivmaterials zur Energiedichte bei. Die spezifische oder auch gravimetrische Energiedichte bezieht sich auf die Masse der Batterie und wird in Wh/kg angegeben. Die volumetrische Energiedichte bezieht sich hingegen auf das Volumen der Batterie und wird daher in der Einheit Wh/l angegeben.<sup>2</sup>

## Zellspannung

Die Zellspannung wird durch die chemischen Potentiale der Elektrodenmaterialien bestimmt. Die offene Klemmspannung (*open circuit voltage* OCV) ist durch die Differenz der chemischen Potentiale des Lithium in der Kathode  $\mu_{Li,K}$  und des Lithium in der Anode  $\mu_{Li,A}$  gegeben.<sup>27, 28</sup>

$$U_{OCV} = -\frac{(\mu_{Li,K} - \mu_{Li,A})}{F} \quad (3)$$

F= Faraday-Konstante

Um eine hohe spezifische Energie zu erreichen werden Elektrodenmaterialien mit einer möglichst großen Differenz der Potentiale, also einer hohen Zellspannung ausgewählt. Während des Ladens bzw. Entladens der Batterie ändert sich der Lithiumgehalt der Elektroden und folglich ihr chemisches Potential. Daraus folgt wiederum eine Veränderung der Zellspannung. Wird Lithiummetall als Anode verwendet, gilt dies nicht, hier bleibt das chemische Potential konstant, so dass die veränderte Zellspannung allein eine Veränderung der Kathode zurückzuführen ist.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterialien: metallisches Lithium auf der Anodenseite und LFP auf der Kathodenseite liegen Zellspannungen zwischen 2,5 V (SOC 0) und 3,6 V (SOC 100) vor.

## Kapazität

Die Kapazität C entspricht der Ladungsmenge, welche von einer Zelle gespeichert bzw. abgegeben werden kann. Sie ist durch die Menge an reversibel umlagerbarem Lithium definiert.<sup>25</sup> Diese wird in Amperestunden (Ah) angegeben. In dieser Arbeit wird Lithiumfolie

---

als Anode eingesetzt, daher ist die Kapazität durch die Kathode limitiert. Bezieht man die Kapazität auf das Gewicht des Aktivmaterials, so spricht man von der spezifischen Kapazität des Materials.

### C-Rate

Typischerweise wird der Lade- bzw. Entladestrom einer Batterie über die C-Rate angegeben. Diese ist als Quotient aus dem verwendeten Strom  $I$  und der Kapazität der Zelle  $C$  definiert. Der hieraus erhaltene Wert ist nach Formel (4) das Inverse der Zeit  $t$  welche für einen kompletten Ladevorgang benötigt wird. Beispielsweise wird bei einem Strom von  $C/10$  die komplette Zelle innerhalb von 10 Stunden geladen bzw. entladen, bei  $10 C$  hingegen in 6 Minuten.

$$C - Rate = \frac{I}{C} = \frac{1}{t} \quad (4)$$

### Ladezustand (SOC)

Der Ladezustand (*state of charge*, SOC) einer Zelle gibt an, zu wie viel Prozent diese geladen ist. Bei SOC 100 handelt es sich um eine komplett geladene Zelle, bei SOC 0 ist diese hingegen komplett entladen. Je nach Profil der Ladekurve lässt sich der SOC anhand der Zellspannung bestimmen. Bei LFP als Kathodenaktivmaterial ist das nicht möglich, da die Ladekurve des LFP zwischen SOC 5 und SOC 95 ein Spannungsplateau aufweist (siehe Abbildung 7). Hier lässt sich der SOC nur über die, vom komplett geladenen, bzw. komplett entladenen Zustand ausgehende, transferierte Ladung bestimmen.

#### 2.1.3. Widerstände in einer Zelle

In einer Batteriezelle treten Widerstände an den unterschiedlichen Komponenten auf. Diese Widerstände werden in dieser Arbeit mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Im Folgenden werden die Herkunft und Definitionen der verschiedenen Widerstände erläutert.

Als grundlegende Widerstände können der Elektrolytwiderstand und der *charge transfer* Widerstand bezeichnet werden, da diese in allen Vollzellen, unabhängig von den eingesetzten Komponenten vorhanden sind. Der ionische und der elektronische Widerstand in den Elektroden sind hingegen nur in Zellen mit Kompositelektroden von Bedeutung. Im Folgenden werden diese Widerstände für Kompositkathoden vorgestellt, sie treten jedoch auch in Kompositanoden auf.

---

Kontaktwiderstände spielen in den meisten konventionellen Batterien keine Rolle. Diese können bei einem verminderten Kontakt zwischen den Elektroden und den Ableitern oder in Zellen mit festem Elektrolyten auch zwischen den Elektroden und der Elektrolytschicht auftreten.

### **Elektrolytwiderstand ( $R_{\text{Elektrolyt}}$ )**

Der Elektrolytwiderstand ist umgekehrt proportional zur  $\text{Li}^+$ -Ionen Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{Li}^+}$ ) im Elektrolyten. Er ist proportional zur Dicke  $d$  der Elektrolytschicht, bzw. des mit Elektrolyt getränkten Separators und umgekehrt proportional zur Fläche  $A$  der Zelle. Mit Kenntnis des Elektrolytwiderstandes lässt sich die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten über (5) berechnen.

$$\sigma_{\text{Li}^+} = \frac{d}{R_{\text{Elektrolyt}} A} \quad (5)$$

### ***Charge transfer* Widerstand ( $R_{\text{ct}}$ )**

An der Grenzfläche zwischen aktivem Elektrodenmaterial und Elektrolyt tritt ein Widerstand durch den Übertritt von Lithium-Ionen auf. Dieser wird im Folgenden wie in der Batterieforschung üblich *charge transfer* Widerstand genannt. Der *charge transfer* Widerstand  $R_{\text{CT}}$  beschreibt den Widerstand welcher für den Übergang zwischen dem elektronischen und dem ionischen Leitnetzwerk an der Oberfläche des Aktivmaterials in den Elektroden stattfindet. Dieser Übergang ist die Einlagerung bzw. der Austritt der Lithium-Ionen in das bzw. aus dem Aktivmaterial.<sup>29</sup> Dieser Widerstand ist stark materialabhängig. Wenn sich die Aktivmaterialien während des Lade- bzw. Entladeprozesses in ihrer chemischen Zusammensetzung verändern, ist eine Abhängigkeit des Widerstandes vom Ladezustand des Aktivmaterials möglich. Im Gegensatz zu den Grenzflächenwiderständen zwischen den verschiedenen Schichten tritt der *charge transfer* Widerstand in einer Kompositkathode an einer deutlich größeren Oberfläche auf. Dies ist die Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Katholyt, welche mit der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel korreliert. Dies bedingt einen verhältnismäßig geringen gemessenen Widerstand.

### **Ionischer Widerstand in Kompositkathoden ( $R_{\text{ion}}$ )**

Der ionische Widerstand beschreibt die Mobilität der Lithiumionen innerhalb der Kompositkathode. Für die Einlagerung der Ionen in die Aktivmaterialpartikel über die ganze

Die Dicke der Kompositkathode, werden die Ionen zunächst durch die ionenleitende Phase in der Kathode transportiert.<sup>29</sup>

Dieser Widerstand erhöht sich mit der Länge des von den Ionen zurückzulegenden Weges. Diese Weglänge hängt zum einen von der Dicke  $d$  der Kathode ab und zum anderen von der Gewundenheit des Weges. Diese Gewundenheit wird als Tortuosität  $\tau$  bezeichnet und kann unter Kenntnis des  $R_{ion}$  über (6) berechnet werden.<sup>30</sup> Die Tortuosität ist als das Verhältnis des Weges für die Ionen in der Kathode  $d_{path}$  zur Kathodendicke  $d$  definiert (siehe Abbildung 3).

$$\tau = \frac{d_{path}}{d} = \frac{R_{ion} \cdot \kappa \cdot \varepsilon}{d} \quad (6)$$

$\kappa$  = Leitfähigkeit der Ionen im Katholyt;  $\varepsilon$  = Volumenanteil des Katholyten in der Kathode

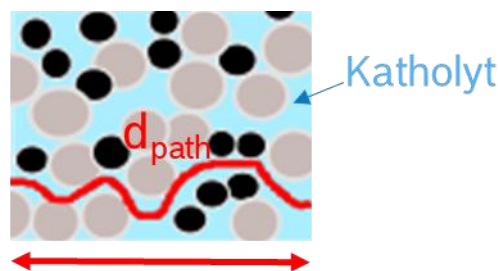


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Definition der Tortuosität. Verhältnis Weglänge der Ionen in einer Kompositkathode zur Kathodendicke.

### Elektronischer Widerstand in Kompositkathoden ( $R_{el}$ )

Außer den Lithium-Ionen sind auch die Elektronen an der Reaktion an den Aktivmaterialpartikeln beteiligt. Daher müssen die Aktivmaterialpartikel über der gesamten Dicke der Kompositkathode elektronisch kontaktiert sein. Hierzu dient zugesetzter Leitkohlenstoff. Der elektronische Widerstand ist vergleichsweise gering sofern die Kathode genügend Leitkohlenstoff enthält um ein perkolierendes Netzwerk aus elektronischen Leitpfaden auszubilden.<sup>31</sup>

### Diffusionswiderstände

Die Diffusion der Ladungsträger im Aktivmaterial und die Diffusion des Leitsalzes im Elektrolyten führen ebenfalls zu Widerständen.<sup>32</sup> Bei verhältnismäßig kleinen Aktivmaterialpartikeln kann die Diffusion im Partikel vernachlässigt werden. Die Diffusion ist der langsamste Prozess in einer Zelle. Tritt durch den Stromfluss in einer Zelle eine Verarmung des Leitsalzes an einer Elektrode auf, diffundiert dieses in die entgegengesetzte Richtung um den Konzentrationsgradienten wieder auszugleichen. Hierbei können hohe Widerstände entstehen.<sup>32</sup>

---

## Kontaktwiderstände/ Geometrische Grenzflächenwiderstände ( $R_{\text{Kont}}$ , $R_{\text{Li/SPE}}$ )

An den Grenzflächen zwischen den Zellkomponenten (Kompositkathode, Stromableiter, Elektrolytmembran, Anode) können Widerstände den Transport der Ladungsträger zwischen diesen Schichten hemmen. Diese Widerstände lassen sich entweder auf einen schlechten Kontakt der Schichten, auf chemische Zwischenschichten oder auf Raumladungszonen zurückführen.<sup>33</sup> Dieser Ladungstransfer an Grenzflächen ist genauer in Kapitel 2.4 dargestellt. An der Grenzfläche zwischen der Kathodenschicht und dem Stromableiter kann der Transport für die Elektronen gehemmt sein. Die Ionen hingegen müssen an den Grenzflächen zur Separator-/Elektrolytschicht sowohl von der Kompositkathode, als auch von der Anode kommend einen Widerstand überwinden. Ein solcher, ionischer Widerstand wird in Zellen mit flüssigem Elektrolyten nicht beobachtet. Hier dringt der flüssige Elektrolyt in die Elektroden ein. In Zellen mit festem Elektrolyten, ist die Elektrolytmembran jedoch eine separate Schicht, weshalb hier Kontaktwiderstände zwischen den Schichten auftreten können. Diese Grenzflächen sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

### 2.1.4. Aktivierungsenergien

Als Aktivierungsenergie wird eine energetische Barriere bezeichnet, welche überwunden werden muss, damit eine Reaktion bzw. ein Transport stattfindet. Die Aktivierungsenergien tragen zum Verständnis der Kinetik der jeweiligen Prozesse bei. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Prozesse werden die Widerstände bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Über Arrhenius lässt sich nach (7) aus der Temperaturabhängigkeit der Widerstände die Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) bestimmen.<sup>29</sup>

$$R_x = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

Die Aktivierungsenergie erlaubt die Bestimmung des Transportmechanismus für den jeweiligen Widerstand. Sie ist eine für den jeweiligen Prozess spezifische Größe und ist im Gegensatz zu den Widerständen unabhängig von den geometrischen Größen wie Fläche und Schichtdicke. Falls sich das betrachtete System nicht mit der Temperatur ändert, sind die Aktivierungsenergien temperaturunabhängig.

---

### 2.1.5. Feststoffelektrolyte

Die Anforderungen an den Elektrolyten einer elektrochemischen Zelle sind eine hohe ionische Leitfähigkeit, eine möglichst geringe elektronische Leitfähigkeit, eine gute thermische Stabilität und Stabilität im elektrochemischen Spannungsfenster der Zelle. Ebenfalls sollte eine möglichst hohe chemische Stabilität zu den Komponenten der Zelle gegeben sein. Kommerziell werden hierfür organische, aprotische Lösungsmittel verwendet, in welchen ein Lithiumsalz gelöst ist.

Die aktuelle Batterieforschung konzentriert sich auf neuartige Elektrolytklassen. Hierbei handelt es sich um feste Elektrolyte, welche kein Lösungsmittel enthalten. Die Gründe dafür sind vielfältig, wie sowohl eine erhöhte Sicherheit und die Möglichkeit des Einsatzes einer Lithium-Metall-Anode und der damit erreichbaren, wesentlich höheren Energiedichten.<sup>34</sup>

In Abbildung 4 sind die Leitfähigkeiten verschiedener fester Elektrolyte im Vergleich zu organischem Flüssigelektrolyt (grüne Linie, 1M LiPF<sub>6</sub>/EC-PC) temperaturabhängig dargestellt.

Als anorganische Feststoffelektrolyte werden bevorzugt sulfidische und oxidische Materialien eingesetzt. Sulfidische Elektrolyte (z.B. Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>10</sub>, rote Linie, Abbildung 4) weisen generell eine höhere Leitfähigkeit auf als oxidische Materialien (z.B. La<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, schwarze Linie, Abbildung 4). Diese höhere Leitfähigkeit ist durch die hohe Polarisierbarkeit der Schwefel-Ionen bedingt.<sup>35</sup> Oxidische Elektrolyte hingegen haben den Vorteil, dass sie eine deutlich höhere Stabilität an Luft aufweisen und daher nicht wie bei den sulfidischen Elektrolyten nur eine Handhabung unter Inertgas-Atmosphäre möglich ist.<sup>35</sup> Aufgrund der mechanischen Stabilität der Festkörperelektrolyte erfüllen diese in der Zelle ebenfalls die Funktion des Separators.

Neben den anorganischen Feststoffelektrolyten werden auch polymerbasierte Feststoffelektrolyte erforscht. Diese unterscheiden sich von den kommerziell erhältlichen Gel-Polymerelektrolyten dadurch, dass in den festen Polymerelektrolyten kein flüssiges Lösungsmittel enthalten ist, sondern nur das Polymer und ein Leitsalz vorliegen.<sup>6</sup> Polymerbasierten Elektrolyte weisen gegenüber anorganischen Materialien den Vorteil der mechanischen Verformbarkeit auf. Somit können deformationsbedingte mechanische Spannungen in den Zellen vermieden werden. Ein Nachteil ist die geringere ionische Leitfähigkeit (siehe hellgrüne Linie (LiTFSI/PEG), Abbildung 4), vor allem bei niedrigeren Temperaturen und die geringere Spannungsstabilität.<sup>34</sup>

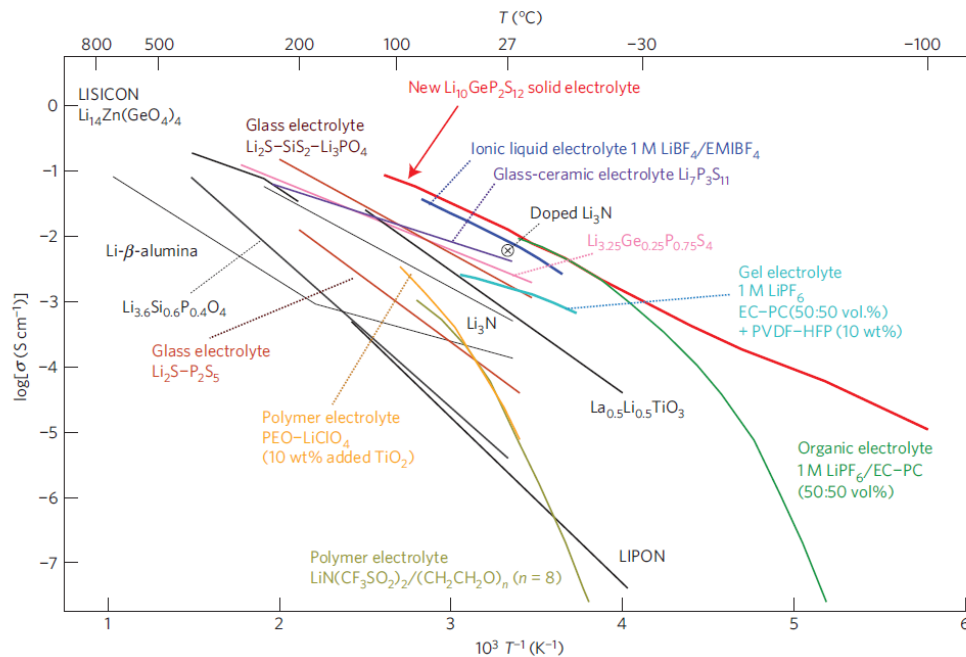


Abbildung 4. Thermische Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte. Die hellgrüne Linie beschreibt die Leitfähigkeit von PEG-LiTFSI. PEG ist die kürzerkettige Form des in dieser Arbeit eingesetzten PEO. Reprinted with permission from Springer Nature, Nature Materials, Kamaya, 2011.<sup>36</sup>

## 2.2. Materialien

### 2.2.1. Polyethylenoxid (PEO)

PEO ( $C_2H_4O$ )<sub>n</sub> wird bevorzugt als Polymer in festen Polymerzellen verwendet, da es mit Lithiumsalzen versetzt eine für ein Polymer hohe Leitfähigkeit aufweist. Dies ist der Fall, da die Lithium-Ionen von den Sauerstoffatomen des Ethers koordiniert und wie in Abbildung 5 dargestellt, transportiert werden.<sup>9</sup> Der Lithium-Ionen Transport findet über eine Koordination der Ionen innerhalb und zwischen den Polymerketten statt.<sup>17</sup>

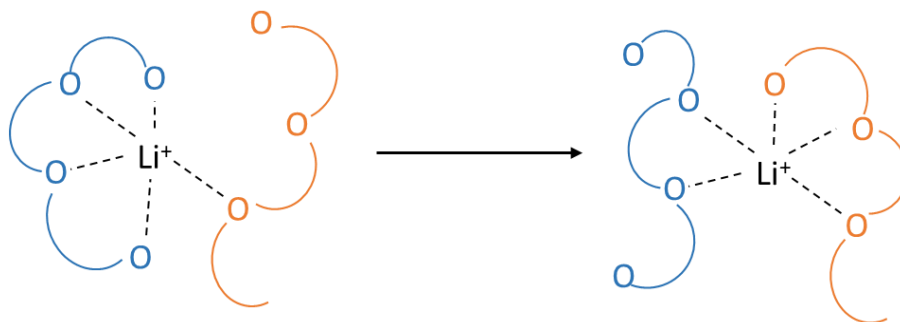


Abbildung 5. Schematische Darstellung des Lithium-Ionentransports in PEO nach Xu.<sup>7</sup>

Dieser Ionentransport über die Polymermatrix führt aufgrund der schlechteren Beweglichkeit der Ladungsträger zu einer deutlich geringeren Leitfähigkeit als im Flüssigelektrolyten.<sup>37</sup> Die Leitfähigkeit des PEO/LiTFSI Systems ist stark temperaturabhängig, da mit steigender Temperatur die Flexibilität der Polymerketten erhöht wird. Bei 80 °C weist das System eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-3}$  S/cm auf, bei 25 °C hingegen  $< 1 \cdot 10^{-4}$  S/cm.<sup>7, 8, 14</sup>

Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität kann ein mit LiTFSI dotiertes PS-PEO Blockcopolymer als Elektrolytmembran verwendet werden. Hier findet die ionische Leitung ebenfalls über die PEO Phase statt, während der Polystyrol-Anteil die mechanische Festigkeit und damit deutlich erhöhte Dendritenstabilität gewährleistet. Die Schmelztemperatur des Polystyrols liegt bei über 200 °C. Dadurch wird die bei einem reinen PEO Elektrolyten bestehende Kurzschlussgefahr bei der Betriebstemperatur von 80 °C deutlich verringert.<sup>14</sup>

### 2.2.2. Lithiumbis(trifluorsulfonyl)imid (LiTFSI)

LiTFSI ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) eignet sich sehr gut als Leitsalz, da das Anion, wie in Abbildung 6 dargestellt, aufgrund seiner delokalisierten negativen Ladung mit unpolaren, organischen Substanzen mischbar ist. LiTFSI ist aufgrund seiner Stabilität bei Temperaturen bis zu 360 °C ein sicheres Salz.<sup>7, 38</sup> Es weist in organischen Lösungsmitteln eine hohe Leitfähigkeit auf ( $> 10$  mS/cm bei RT in EC:DMC).<sup>2, 7</sup> Da es keine sauren Protonen und Doppelbindungen aufweist ist es in einem großen elektrochemischen Fenster bis zu Spannungen von 6,1 V stabil.<sup>2, 6, 8, 38</sup> Das voluminöse TFSI<sup>-</sup>-Ion stört die Kristallinität des PEO, wodurch die Leitfähigkeit erhöht und der Schmelzpunkt des Systems erniedrigt wird.<sup>8, 9, 39</sup> In PEO-LiTFSI mit einem Li: [EO] Verhältnis von 1:6 beträgt der Schmelzpunkt 46 °C und liegt damit 20 °C unter dem Schmelzpunkt des reinen PEO.<sup>40</sup>

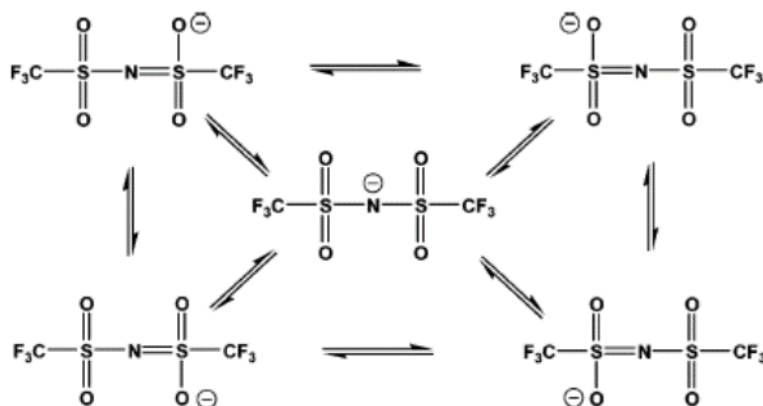


Abbildung 6. Resonanzstrukturen des TFSI-Anions.

Reprinted with permission from Xu, Copyright (2004) American Chemical Society.<sup>7</sup>



---

### 2.2.3. Lithiumeisenphosphat als Kathodenaktivmaterial

Padhi et. al. berichteten 1997 als erste von Lithiumeisenphosphat als Aktivmaterial für wiederaufladbare Lithiumbatterien. Seitdem entwickelte sich das Material zu einem der beliebtesten in der Batterieforschung.<sup>41, 42</sup> Mehrere tausend Veröffentlichungen, darunter über hundert Übersichtsartikel und Buchkapitel, wurden zu diesem vielversprechenden Material veröffentlicht.<sup>43</sup>

LiFePO<sub>4</sub> (LFP) weist aufgrund der polyanionischen PO<sub>4</sub>-Grundstruktur und den daraus resultierenden starken P-O Bindungen eine hohe chemische und thermische Stabilität auf.<sup>44, 45</sup> Außerdem enthält es keine toxischen und keine seltenen Elemente, weshalb es das preisgünstigste der aktuell eingesetzten Kathodenaktivmaterialien ist. Aufgrund dessen handelt es sich bei LFP um ein weit verbreitetes Kathodenaktivmaterial für Lithium-Batterien.<sup>2, 42</sup>

In Batterien mit einem PEO-LiTFSI Polymerelektrolyt, welcher in dieser Arbeit verwendet wird, wird bevorzugt LFP als Aktivmaterial eingesetzt, da es mit seinem Spannungsplateau von 3,45 V gegen Lithium unterhalb der Zersetzungsspannung des Polymerelektrolyten (4 V) liegt.<sup>18</sup> Diese verhältnismäßig geringe Spannung führt zu einer eingeschränkten Energiedichte.

Ein weiterer Nachteil des LFP ist die verhältnismäßig schlechte elektronische Leitfähigkeit des Materials, welche 10<sup>-9</sup>-10<sup>-10</sup> S/cm beträgt.<sup>46</sup> Zur Verbesserung dieser werden möglichst kleine LFP Partikel verwendet, welche mit leitfähigem Kohlenstoff beschichtet sind. Dieser wird im Herstellprozess mittels eines organischen *Precursors* aufgebracht und beträgt zwischen 0,5 und 2 Gewichtsprozent des LFP.

LFP hat eine theoretische spezifische Kapazität von 170 mAh/g, welche durch die Masse der Kohlenstoffbeschichtung nur geringfügig verringert wird.

In Abbildung 7 sind typische Lade- und Entladekurven von einer Polymerzelle mit LFP-Kathode dargestellt. Charakteristisch ist das Spannungsplateau zwischen SOC 5 und SOC 95. Dieses Plateau weicht je nach Laderichtung zum Positiven oder Negativen vom OCV ab. Diese Abweichung wird als Überspannung bezeichnet und ist umso höher, je größer der Zellwiderstand oder der Ladestrom ist.

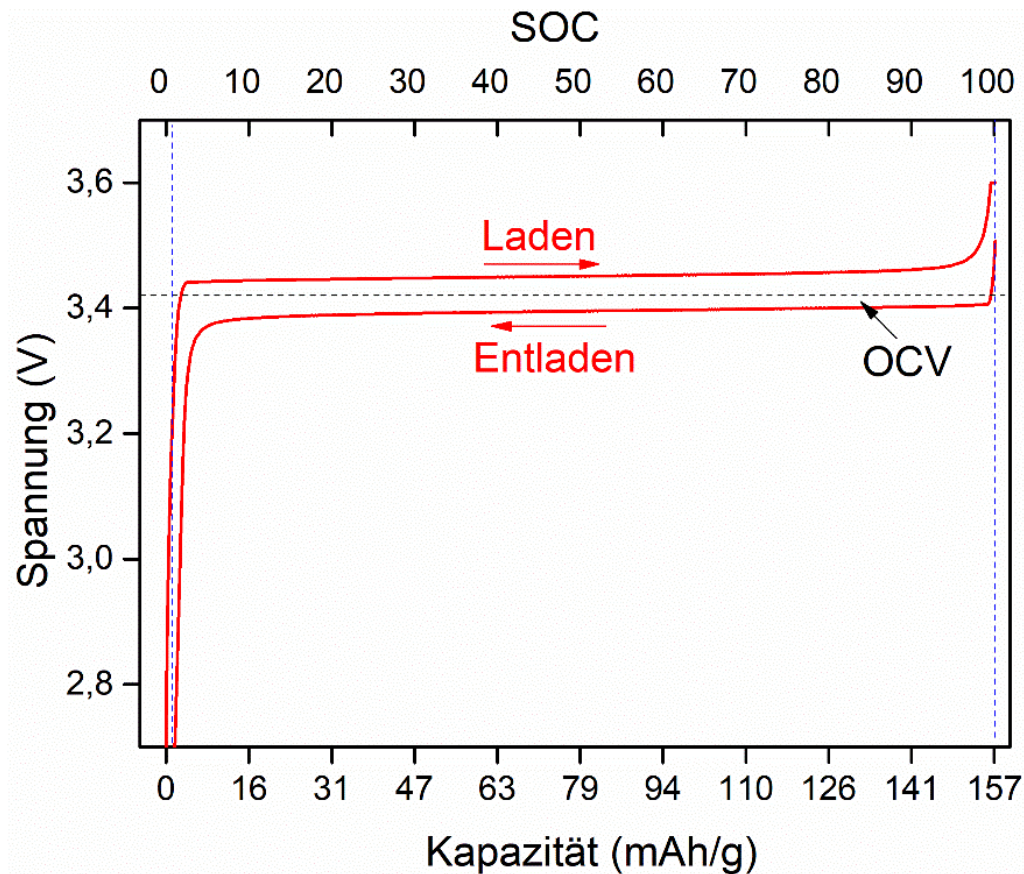


Abbildung 7. Lade-/Entladekurven einer Zelle mit LFP Kathode, Lithiummetall-Anode und einem Polymerelektrolyten. Die Zelle wurde mit C/50 geladen bzw. entladen. Die Spannung ist über der Kapazität und dem Ladezustand aufgetragen.

## Kristallstruktur

LFP kristallisiert in der orthorhombischen Olivinstruktur (siehe Abbildung 8). Die Elementarzelle kann durch ein verzerrtes, hexagonal dichtest gepacktes Gitter aus Sauerstoffatomen beschrieben werden.<sup>42, 43</sup> In diesem sind je die Hälfte der Oktaederlücken mit Lithium- und Eisenatomen besetzt. Außerdem ist ein Achtel der Tetraederlücken mit Phosphoratomen besetzt.<sup>45</sup> Es existieren zick-zack verknüpfte  $\text{LiO}_6$ -Oktaeder, wodurch eine  $\text{Li}^+$ -Einlagerung ausschließlich entlang der Achse [010] möglich ist. Die Diffusion findet ebenfalls nur entlang der 1D Tunnel statt und ist entlang der anderen beiden Richtungen vernachlässigbar.<sup>47</sup> Daraus folgt ein verhältnismäßig geringer Diffusionskoeffizient der Lithium-Ionen in LFP, welcher von Morgan et. al. zu  $D_{\text{Li}^+} = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt wurde.<sup>48</sup>

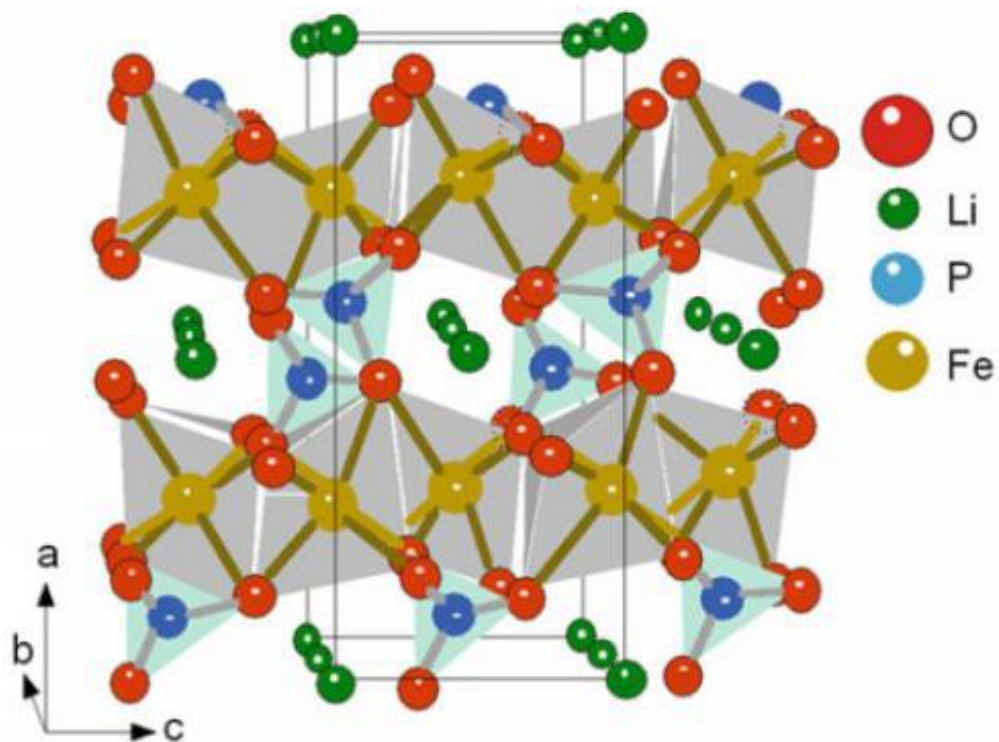


Abbildung 8. Kristallstruktur des LFP.

Reprinted with permission from Elsevier, Journal of Power Sources, Zaghib et al, 2013.<sup>47</sup>

Während des Ladevorgangs wird das LFP oxidiert und die Lithium-Ionen werden aus dem Kristallgitter ausgebaut und wandern zur Anode. Es findet eine Phasenumwandlung von  $\text{LiFePO}_4$ -Partikeln zu  $\text{FePO}_4$ -Partikeln statt. Im komplett geladenen Zustand liegt somit  $\text{FePO}_4$  (FP) vor. Hierbei wird die Olivinstruktur nur geringfügig verändert, da die starken P-O-Bindungen eine stabile polyanionische  $\text{PO}_4$  Grundstruktur bedingen.<sup>45</sup> Die Volumenänderung zwischen den zwei Zuständen ist mit 6,5 % verhältnismäßig gering. Daraus resultiert eine hohe Stabilität der Zelle und folglich eine hohe Sicherheit beim Einsatz von LFP als Aktivmaterial.<sup>45</sup> Der Diffusionskoeffizient in FP ist mit  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  etwas höher im Vergleich zu LFP.<sup>48</sup>

### Elektronische Struktur des LFP

Die geringe elektronische Leitfähigkeit des LFP hängt mit dessen elektronischer Struktur zusammen. Frühere *ab-initio* Studien von Zhou et al. ergaben, dass LFP nur eine geringe Bandlücke aufweist. Dies steht jedoch im Gegensatz zur geringen elektronischen Leitfähigkeit des Materials.<sup>49</sup> Die durch experimentelle Methoden erhaltene Bandlücke des LFP entspricht hingegen 3,7 eV. Zhou et al. ermittelten diesen Wert für die Bandlücke auch theoretisch über die GGA+U Methode (Modifikation der *generalized gradient approximation*).<sup>49</sup> Diese hohe Bandlücke resultiert daraus, dass die Übergangsmetall d-Orbitale im Phosphat lokalisierter sind

---

als in einem Oxid. In  $\text{FePO}_4$  wurde mittels der theoretischen Betrachtung eine etwas geringere Bandlücke von nur 2,1 eV ermittelt. Dies lässt sich auf eine im Vergleich zum LFP kovalentere Fe-O Bindung im  $\text{FePO}_4$  zurückführen.

Castro et al. untersuchten die elektronische Struktur des LFP mittels Photoelektronenspektroskopie. Die elektronische Struktur des Valenzbandes ist  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^1$ .<sup>50</sup> Das Fe 3d *spin-down* Band, welches beim  $\text{Fe}^{2+}$  ein Elektron enthält, liegt nur geringfügig unterhalb des Fermi-Niveaus. Dies lässt sich im mittels Photoelektronenspektroskopie gemessenen Valenzbandspektrum als besetzten Zustand bei 1,7 eV detektieren.

Im  $\text{FePO}_4$  liegt  $\text{Fe}^{3+}$  hingegen mit einer elektronischen Konfiguration von  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^0$  vor. Hier befindet sich kein Elektron im *spin-down* Band. Daher weist dieses Material ein höheres Valenzbandmaximum auf.

### Mechanismus des Lithiierungs- und Delithiierungsvorgangs

Für die Phasenumwandlung der einzelnen LFP-Partikel während des Lade- und des Entladevorgangs existieren verschiedene Modelle. Trotz der vielen Untersuchungen hierzu konnte der Mechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Malik et al.<sup>51</sup> veröffentlichten einen umfassenden Übersichtsartikel, in welchem die Details der möglichen Lithiierungsmechanismen vorgestellt werden. Hierbei gibt es sowohl Zweiphasenmodelle als auch das Modell eines Mischkristalls (*solid solution*). Die Gültigkeit der verschiedenen Modelle hängt hierbei stark von der Partikelgröße und der Morphologie des verwendeten LFP und auch von der Ladegeschwindigkeit ab.<sup>51</sup> Im Rahmen dieser Arbeit werden nur einzelne dieser Mechanismen vorgestellt.

Die Ausbildung einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen eines Partikels kostet Energie und ist daher in sehr kleinen Partikeln (im nm Bereich) eher ungünstig. Der Lithiierungsmechanismus entspricht hier einem Umklappen der Partikel. Dies bedeutet, dass ein einzelnes Partikel entweder komplett als LFP oder komplett als FP Partikel vorliegt.

Für größere Partikel wird bevorzugt ein Zwei-Phasen-Mechanismus angenommen. Dies gilt vor allem für Partikel, welche verhältnismäßig langsam, reversibel geladen oder entladen werden.<sup>52</sup> Das von Padhi et al.<sup>42</sup> postulierte *core shell* Modell nimmt an, dass die Phasenumwandlung am Rande des Partikels einsetzt.<sup>53</sup> Ab Beginn des Entladevorgangs bildet sich eine LFP Schicht am Rande des geladenen FP Partikels, welche sich während des Vorgangs in den Partikel hinein ausbreitet. Dieses *core-shell* Modell wurde vielfältig modifiziert, um die Anisotropie der Lithium Diffusion, die Verzerrungsenergie und weitere Eigenschaften des LFP zu berücksichtigen. Srinivasan et al.<sup>53</sup> postulierten ein solches, modifiziertes *core shell* Modell welches in

Abbildung 9 für einen Ladevorgang dargestellt ist. Hierbei wird zu Beginn etwas Lithium aus dem gesamten Partikel homogen entnommen. Das Partikel besteht nun aus einer lithiumreichen Phase ( $1-x=0,89$ ), welche im weiteren Ladeverlauf vom äußeren Rand des Partikels von einer lithiumarmen Phase ( $y=0,05$ ) verdrängt wird. Nachdem das gesamte Partikel bei ca. SOC 95 aus der lithiumarmen Phase besteht, entweicht das restliche Lithium, bevor das Partikel komplett aus  $\text{FePO}_4$  besteht. Während des Entladevorgangs läuft dieser Mechanismus in die entgegengesetzte Richtung ab. Hier wächst die lithiumreiche Phase vom Rande des Partikels während des Vorgangs an.

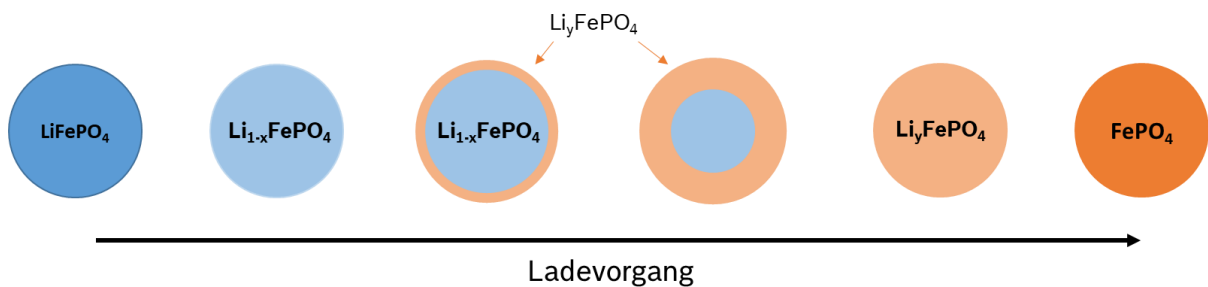


Abbildung 9. Schematische Darstellung des Delithiierungsmechanismus eines LFP-Partikels. Abwandlung des *core shell*-Modells nach Srinivasan.<sup>53</sup>

Delmas et al.<sup>54</sup> stellten das *domino-cascade* Modell auf, in welchem der Interkalationsprozess bzw. Deinterkalationsprozess durch die Ausbildung struktureller Verbindungen an der Reaktionsgrenzfläche verstärkt abläuft. Die Lithium-Ionen können hier, wie in Abbildung 10 dargestellt, nur entlang der [010] Achse des Partikels migrieren. In diesem Modell wird ein Widerstand für den Massetransfer innerhalb des Partikels angenommen.<sup>55</sup> Hierbei gilt, dass während des Entladevorganges mehr  $\text{Li}^+$ -Ionen im Partikel, bei der Einlagerung eines neuen  $\text{Li}^+$ -Ions bewegt werden müssen. Je fortgeschrittener die Entladung ist desto stärker ist dieser Effekt. Daher lässt sich hier ein mit dem Fortschreiten des Entladevorgangs steigender Widerstand beobachten.<sup>55</sup>

In *ex situ* Messungen konnte das Zwei-Phasen-Verhalten bisher in elektrochemisch teillithiierten Kathoden nicht nachgewiesen werden. Allerdings ist die Lithiierung ein dynamischer Prozess. Aufgrund des guten elektronischen und ionischen Netzwerkes innerhalb der Kompositkathode ist es wahrscheinlich, dass hier vor der jeweiligen *ex situ* Messung ein Ladungsausgleich stattfindet. Über eine chemische Delithiierung, bei welcher die Partikel nicht elektronisch und ionisch angebunden sind, lässt sich eine *core shell* Struktur nachweisen. Lachal et al. zeigten mittels einer Kombination aus Rastertransmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie (STEM-EELS) partiell chemisch delithiierte Partikel welche eine FP Hülle und einen LFP Kern aufweisen.<sup>56</sup>

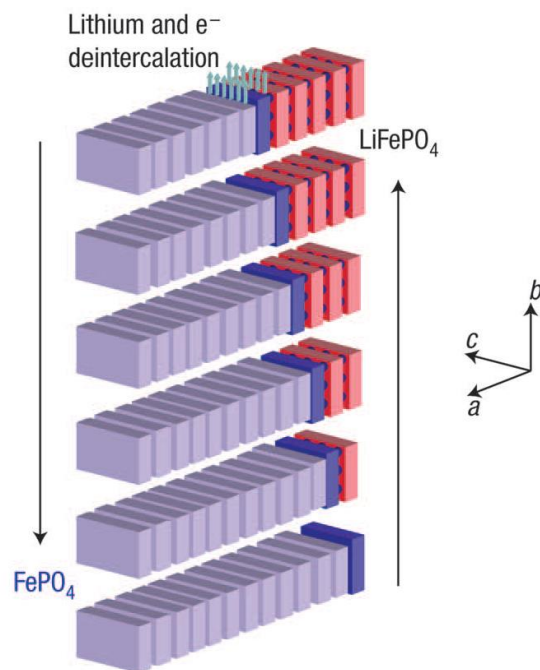


Abbildung 10. Schematische Darstellung des Lithierungsmechanismus in einem LFP-Partikel nach dem *domino-cascade* Modell.

Reprinted with permission from Springer Nature, Nature Materials, Delmas, 2008.<sup>54</sup>

Vielfältige Forschungsergebnisse und daraus abgeleitete Mechanismen für LFP Materialien wurden veröffentlicht. Diese Materialien unterscheiden sich allerdings in verschiedenen Faktoren wie Partikelgröße, Syntheseroute und Beschichtung. Daher muss davon ausgegangen werden, dass diese Modifikationen keinen einheitlichen Mechanismus für die Phasenumwandlung aufweisen, bzw. der Mechanismus eine hohe Komplexität aufweist.

#### 2.2.4. Lithium-Metall als Anode

Lithium ist das Element mit dem geringsten elektrochemischen Standardpotential (-3,04 V). Daher können mit dem Einsatz einer Lithium-Metall-Anode die höchsten Zellspannungen erreicht werden. Außerdem weist es eine hohe theoretische Kapazität von 3860 mAh/g auf, es können also insgesamt die höchsten Energiedichten erreicht werden.<sup>9</sup> Aufgrund von Sicherheitsrisiken wird in kommerziellen Akkumulatoren kein Lithium-Metall eingesetzt. Diese finden bisher nur in Primärzellen, also Zellen welche nicht wieder aufladbar sind, Anwendung. In Zellen mit flüssigem Elektrolyten ist beim wieder aufladbaren Zellen die Gefahr der Dendritenbildung und eines daraus folgenden Kurzschlusses zu groß.



---

### 2.2.5. Ruß als Leitadditiv

In Kompositelektroden werden elektronische Leitadditive benötigt um die Elektronentransferrate zwischen Aktivmaterial und Ableiterfolie zu verbessern. Hierbei ist eine gute Verteilung des Leitadditivs notwendig um alle Aktivmaterialpartikel an das elektronische Leitnetzwerk anzubinden. Als Leitadditive werden üblicherweise Ruße oder Graphite mit einer hohen Oberfläche eingesetzt. Der Anteil der Leitadditive in der Kompositelektrode wird so gering wie möglich gehalten, da diese keinen Beitrag zu den elektrochemischen Prozessen liefern und bei einem zu großen Anteil die ionische Leitfähigkeit hemmen können.<sup>57</sup>

### 2.3. Kompositkathoden

Die Leistungsfähigkeit einer Batterie wird durch innere Widerstände begrenzt. Der *charge transfer* Widerstand zwischen Elektrolyt und Kathodenaktivmaterial spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Um diesen Widerstand zu verringern wird eine möglichst große Grenzfläche benötigt. Dazu wird Aktivmaterialpulver mit einer geringen Korngröße verwendet.<sup>25</sup> Um den Kontakt einer möglichst hohen Oberfläche dieser Partikel mit dem Elektrolyten und dem elektronischen Leitnetzwerk zu gewährleisten und um die ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten zu erhöhen, werden Kompositkathoden verwendet.<sup>25</sup> Hierbei handelt es sich um eine homogene Mischung aus Partikeln des Kathodenaktivmaterials, eines Leiterußes, welcher die elektronische Leitfähigkeit in der Elektrode gewährleistet und einem Binder, welcher für die mechanische Stabilität des Komposits sorgt.

Kompositkathoden für Batterien mit flüssigem Elektrolyt weisen vor dem Befüllen mit Elektrolyt eine hohe Porosität auf. Der Elektrolyt, welcher die ionische Leitfähigkeit in der Elektrode gewährleistet, wird während des Zellbaus hinzugefügt. Er dringt in das Porennetzwerk der Kompositkathode ein und sorgt auf diese Weise für einen guten Kontakt zu den Aktivmaterialpartikeln. In Zellen mit polymerem Elektrolyt übernimmt der Elektrolyt in der Kompositkathode gleichzeitig die Rolle des Binders und die des Ionenleiters. Der polymere Elektrolyt wird bei der Kathodenherstellung direkt in die Kathode mit eingearbeitet. Eine Kompositkathode mit Polymerelektrolyt enthält folglich optimaler Weise keine Poren. Sind in solchen Kathoden Poren vorhanden, stellen diese ungenutztes Volumen dar.

Bei der Auswahl der Komponenten einer Kompositkathode wird darauf geachtet, dass diese unter den Herstellungs- und Einsatzbedingungen keine chemische oder elektrochemische Reaktion miteinander eingehen. Allerdings bilden sich in der Regel ultradünne Zwischenschichten aus, die einen Einfluss vor allem auf den Elektronentransfer haben können. Der Herstellprozess soll eine möglichst gute Durchmischung der Komponenten gewährleisten.

---

Um eine hohe volumetrische Energiedichte zu erzielen, sollte der Anteil an inaktivem Volumen, also Elektrolyt, Porosität und Leitruß möglichst geringgehalten werden.

### Geometrische und innere Oberfläche

Als geometrische Oberfläche  $A_{\text{geo}}$  einer Kompositkathode wird in dieser Arbeit die Fläche bezeichnet, welche in Kontakt zu den benachbarten Schichten (Stromableiter und Polymerelektrolyt/Separator) steht. Diese sind in der schematischen Darstellung in Abbildung 1 durch die pinke und rote Linie dargestellt.

Wie in 2.1.3 erläutert, findet der *charge transfer* an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und dem Elektrolyten innerhalb der Kathode statt. Der Flächeninhalt dieser Grenzfläche wird in dieser Arbeit als innere Grenzfläche  $A_{\text{int}}$  bezeichnet. Sie ist in Abbildung 1 durch die violette Linie am Rande der Aktivmaterialpartikel skizziert. Diese Fläche kann nicht direkt gemessen werden, da die genaue Oberfläche an Aktivmaterialpartikeln die in Kontakt zum Elektrolyten steht, unter anderem aufgrund von Agglomeratbildung unbekannt ist. In dieser Arbeit wurde als bester Lösungsansatz für die innere Grenzfläche  $A_{\text{int}}$  die Oberfläche der gesamten LFP Partikel  $A_{\text{LFP}}$  in der Kompositkathode angenommen.

Über eine BET Messung wurde die spezifische Oberfläche  $a_{\text{BET}}$  der LFP Partikel bestimmt (siehe Kapitel 3.6.5). Die Masse  $m$  an Kathodenaktivmaterial wurde über das Gewicht jeder einzelnen Kompositkathode und dem prozentualen Anteil an LFP in der Pulvermischung bestimmt. Hieraus lässt sich nun mit Formel (8) die gesamte Oberfläche der in der Kathode enthaltenen LFP Partikel  $A_{\text{LFP}}$  berechnen.

$$A_{\text{LFP}} = a_{\text{BET}} \cdot m \quad (8)$$

In Kompositkathoden besteht die Möglichkeit, dass Aktivmaterialpartikel zum Teil agglomeriert vorliegen. Dadurch wäre die Benetzung zwischen Polymerelektrolyt und Aktivmaterialpartikeln nicht vollständig. Folglich würde mit der Annahme, dass  $A_{\text{int}} = A_{\text{LFP}}$ , die innere Grenzfläche  $A_{\text{int}}$  überschätzt werden. Die Bestimmung eines Korrekturfaktors hierfür erfordert aufwendige Mikroskopie-Analysen und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.



---

## 2.4. Reaktivität und Ladungstransfer an Grenzflächen

An Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien treten Widerstände für die Ladungsträger auf, welche diese im Zellbetrieb überschreiten müssen. Hohe Grenzflächenwiderstände können verschiedene Ursachen haben. Diese sind ein mangelhafter Kontakt, eine Reaktionsschicht an der Grenzfläche oder die Ausbildung einer Raumladungszone.<sup>27, 58–60</sup>

Ein mangelhafter Kontakt der Materialien verringert die Kontaktfläche dieser. Dadurch entsteht ein hoher Widerstand für die Ladungsträger an dieser verringerten Kontaktfläche.

Sind die Materialien in Kontakt miteinander, kann es an deren Grenzfläche zu Reaktionen kommen. Dies kann zur Bildung einer Zwischenschicht führen (Abbildung 11). Je nach Leitfähigkeitseigenschaften dieser Zwischenschicht kann der Transfer der Ladungsträger durch diese Schicht gehemmt werden. Außerdem müssen die Ladungsträger nun zwei Grenzflächen überschreiten. Die Ausbildung einer solchen Schicht kann sich jedoch auch positiv auf die Grenzfläche auswirken. Durch diese Zwischenschicht kann eine weitere Reaktion zwischen den Materialien eingedämmt und so die Grenzfläche stabilisiert werden. Daher werden solche Zwischenschichten auch beabsichtigt als Beschichtung auf die eingesetzten Materialien aufgebracht.<sup>2</sup>

Damit keine ungewollten elektrochemisch bedingten Reaktionen in einer Batterie ablaufen, muss der eingesetzte Elektrolyt im Spannungsfenster der Batterie stabil sein. Wie in Abbildung 12 dargestellt, müssen die chemischen Potentiale der Anoden- bzw. Kathodenaktivmaterialien ( $\mu_A$  bzw.  $\mu_K$ ) im Spannungsfenster des Elektrolyten liegen um eine stabile Grenzfläche auszubilden.<sup>27</sup> Dieses Spannungsfenster wird in einem einfachen Bild durch die Energien des HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und des LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) begrenzt.

Auch wenn keine Reaktion an der Grenzfläche stattfindet, kann eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften an der Grenzfläche im Vergleich zum inneren Volumen der Materialien auftreten. Diese sogenannten Raumladungszonen entstehen durch unterschiedliche elektrochemische Potentiale der Lithium-Ionen der Materialien. Um ein ionisches Gleichgewicht einzustellen findet der Transfer von Lithium-Ionen statt und es bilden sich Ladungsverteilungen mit den entsprechenden elektrostatischen Potentialgradienten an der Grenzfläche aus.<sup>1</sup> Die elektrochemischen Potentiale der Lithium-Ionen gleichen sich an, die erhöhten Widerstände entstehen aber durch Fehlanpassungen der Energieniveaus der Ionen bzw. durch reduzierte Ladungsträger-konzentrationen in Raumladungszonen. Das Auftreten von Zwischenschichten und Raumladungszonen zwischen zwei Materialien lässt sich prinzipiell mittels eines XPS Grenzflächenexperimentes untersuchen (siehe Kapitel 3.5.3).<sup>1</sup>

Zwischenschicht

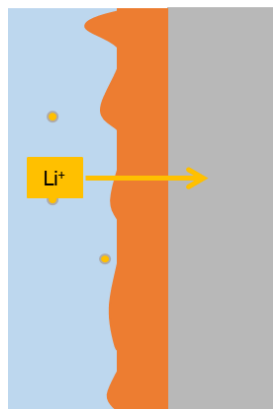


Abbildung 11. Schematische Darstellung einer Zwischenschicht welche die Lithium-Ionen durchdringen müssen.

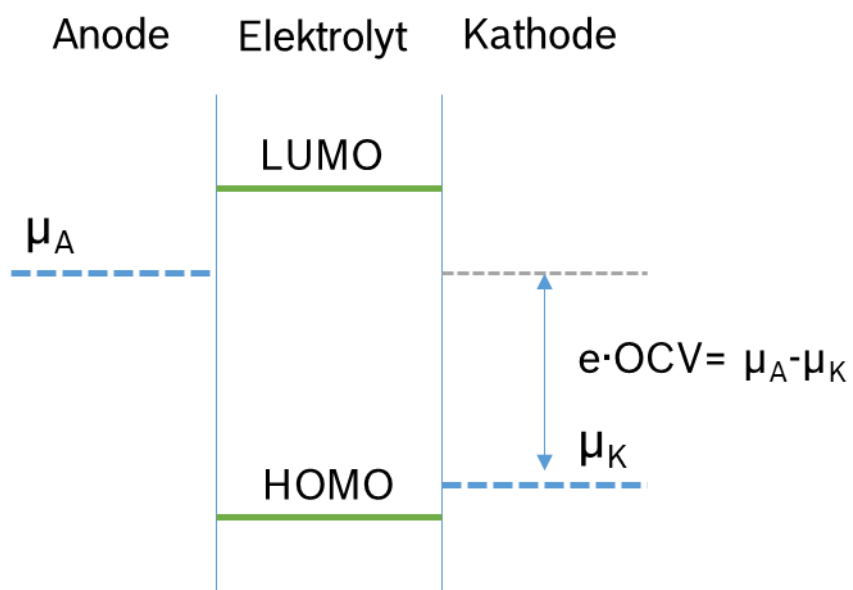


Abbildung 12. Schematische Darstellung der Bedingungen für elektrochemisch stabile Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden. Nach Goodenough. <sup>27</sup>

---

## 2.5. Experimentelle Grundlagen

### 2.5.1. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird der Wechselstromwiderstand eines elektrochemischen Systems bestimmt. Dieser Widerstand beinhaltet Beiträge von allen Komponenten eines Systems.<sup>61</sup>

Die Impedanz ist ein Maß für den Widerstand eines Stromkreises gegen den elektrischen Strom. Zur Bestimmung der Impedanz wird im potentiostatischen Messmodus eine Wechselspannung an die elektrochemische Zelle angelegt und die daraus resultierende Stromantwort des Elektroden-Probesystems gemessen. Der Wert der Impedanz  $Z(\omega)$  bei einer bestimmten Frequenz  $\omega$  ist das Verhältnis der Spannungsanregung zur Stromantwort. Dieses wird in komplexer Form dargestellt (9).<sup>61</sup>

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{U_0 \cdot e^{i\omega t}}{I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi)}} = |Z(\omega)|e^{-i\phi} = |Z(\omega)| \cdot (\cos(\phi) - i \sin(\phi)) \quad (9)$$

$Z$  = Impedanz ;  $\omega$  = Kreisfrequenz ;  $\phi$  = Phasenverschiebung ;  $U$  = anregende Spannung ;

$I$  = gemessener Strom

Durch die Anregungsspannung entsteht eine frequenzabhängige Phasenverschiebung zwischen Anregung und Antwort. Zur Aufnahme eines Spektrums werden nacheinander Anregungssignale innerhalb eines Frequenzbereiches durchfahren.<sup>62</sup>

Die Impedanzspektren werden entweder im Bode-Plot oder im Nyquist-Plot dargestellt. Für die Darstellung im Nyquist-Plot wird die Tatsache genutzt, dass die Impedanz sich mit Hilfe der Euler-Beziehung, wie in Gleichung (10) dargestellt in einen Realteil ( $Z'$ ) und einen Imaginärteil ( $Z''$ ) zerlegen lässt.

$$Z = Z' + i Z'' \quad (10)$$

Im Nyquist-Plot wird der negative Imaginärteil über dem Realteil aufgetragen. Die Frequenz steigt typischerweise von rechts nach links an. Im Bode-Plot werden die Messwerte, wie zum Beispiel der Imaginärteil der Impedanz  $Z''$ , der Betrag der Impedanz  $|Z|$  oder die Phasenverschiebung  $\Phi$  als Funktion der Frequenz des Anregungssignals aufgetragen.

Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgt mittels eines physikalischen Ersatzschaltbildes.<sup>63</sup> Anhand eines solchen Ersatzschaltbildes lassen sich Widerstände und Kapazitäten für die einzelnen Prozesse und Komponenten im charakterisierten System bestimmen.

---

Die in dieser Arbeit verwendeten Elemente und die Vorgehensweise beim Fitten der Spektren sind unter 3.4.2 aufgeführt.

### 2.5.2. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (*Photoelectron Spectroscopy, PES*) ist eine zerstörungsfreie Methode der Oberflächenanalytik. Mit dieser lassen sich sowohl die Elementzusammensetzung einer Probe, als auch die chemischen Bindungszustände der einzelnen Elemente bestimmen.

Die Bindungsenergie eines Elektrons ist charakteristisch für das Element und das Orbital, welches das Elektron besetzt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass im kernnahen Bereich auch im Festkörper diskrete Energiezustände von den Elektronen besetzt werden. Diese hängen von der Kernladungszahl des Atoms und der Hauptquantenzahl des jeweiligen Orbitals ab.<sup>64</sup> Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) lassen sich die Kernniveaus der einzelnen Atome messen. Bei einer XPS-Messung wird in den meisten Fällen mit monochromatisierter  $K_{\alpha}$  Röntgenstrahlung (1486,6 eV) angeregt.

Wird die Probe anstatt mit Röntgenstrahlung mit ultravioletter Strahlung bestrahlt handelt es sich um Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS). Bei dieser Methode wird mit einer geringeren Informationstiefe und einer höheren Energieauflösung analysiert. Hierzu wird eine Helium-Gasentladung verwendet (HeI: 21,2 eV; HeII: 40,8 eV).<sup>65</sup> Es lassen sich Detailinformationen über die Zustände bei geringeren Bindungsenergien erhalten. Bei diesen Energien liegt das Valenzband.

In Abbildung 13 ist das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie schematisch dargestellt. Die Energiegrößen sind auf der linken Seite definiert. Wird ein Elektron durch Strahlung der Energie  $h\nu$  aus der Probe gelöst, kann die kinetische Energie ( $E_{kin}$ ) des Elektrons in einem Spektrometer (Detektor) gemessen werden. Der Analysator dient zur räumlichen Trennung der Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie. Aus dieser Energie wird nach Formel (11) die ursprüngliche Bindungsenergie ( $E_{Bin}$ ) des Photons bestimmt. Die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\varphi_{Spek}$  muss hierbei berücksichtigt werden.<sup>64</sup>

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin} - \varphi_{Spek} \quad (11)$$

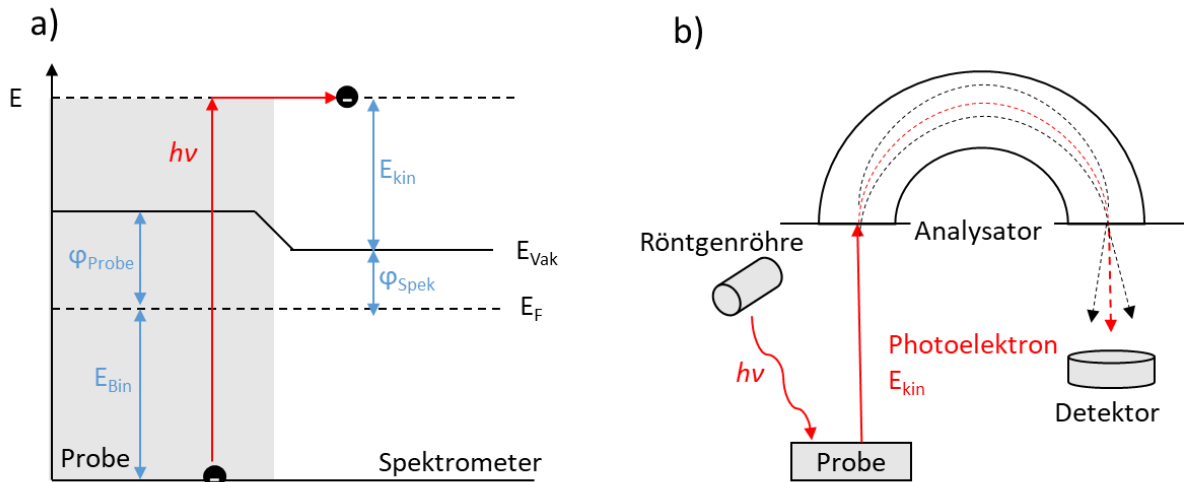


Abbildung 13. a) Prinzip der XPS: Energiebanddiagramm und wichtigste Energiegrößen. b) Messprinzip eines Photoelektronen-Spektrometers, nach Fuchs.<sup>66</sup>

Anhand der Bindungsenergie werden Informationen über die chemische Umgebung des betreffenden Atoms erhalten. Diese chemische Verschiebung einer Emissionslinie ist darauf zurückzuführen, dass die Bindungsenergie eines Elektrons vom Ladezustand und der Umgebung des Atoms abhängt.<sup>64</sup> Durch eine erhöhte positive Ladungsdichte am Atom werden die Photoelektronen stärker gebunden. Daher wird bei einem höheren Oxidationszustand auch eine erhöhte Bindungsenergie gemessen, welche mit etwa 1 eV pro Oxidationsstufe abgeschätzt werden kann.

Quantitative Aussagen über die elementare Zusammensetzung einer Probe können über die integrale Intensität der Emissionen getroffen werden. Um die verschiedenen Elemente miteinander zu vergleichen, müssen die atomaren Empfindlichkeitsfaktoren berücksichtigt werden (*Atomic Sensitivity Factors, ASF*). Diese werden von Spektrometerherstellern tabelliert herausgegeben.<sup>67</sup>

Die Informationstiefe der Methode hängt von der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Photoelektronen ab. Diese ist abhängig von der kinetischen Energie der jeweiligen Elektronen (Abbildung 14). Die freie Weglänge entspricht der Distanz, welche die Elektronen im Festkörper zurücklegen können, bevor sie gestreut werden. Mittels XPS lassen sich Elektronen aus einer maximalen Tiefe von  $3 \lambda$  detektieren.<sup>68</sup> Dies entspricht abhängig von der Elektronenenergie Informationstiefen von 1,5 nm bis maximal 6 nm.

Weitere Informationen zu den in dieser Arbeit durchgeführten XPS Messungen und Grenzflächenexperimenten sind unter 3.5 aufgeführt.

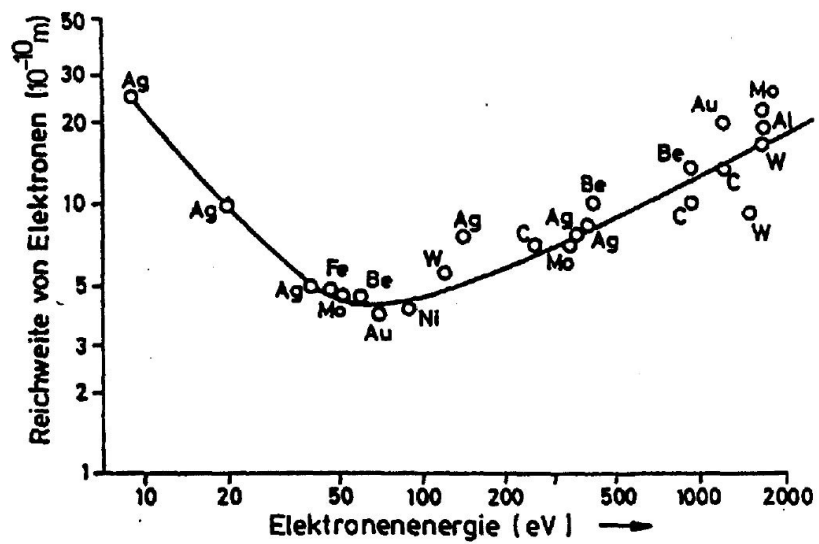


Abbildung 14. Auftragung experimenteller Werte der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Elektronen im Festkörper über der kinetischen Energie. Über die freie Weglänge lässt sich die Oberflächenempfindlichkeit der XPS bestimmen.<sup>69</sup>

---

### 3. Testsysteme und Methoden

---

In diesem Kapitel wird aufbauend auf die im vorherigen Kapitel vorgestellten Grundlagen der Lithiumbatterien, Materialien und der experimentellen Methoden die Anwendung im Rahmen der vorliegenden Arbeit erläutert. Es wird sowohl die Herstellung der in den Testzellen verbauten Komponenten aus den eingesetzten Materialien beschrieben, als auch der Aufbau der verschiedenen Testzellen hieraus. Im Anschluss wird die Anwendung der eingesetzten Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

#### 3.1. Testzellen

Im Folgenden werden die Komponenten der in dieser Arbeit aufgebauten Testzellen vorgestellt. Die Materialien, aus welchen diese Komponenten bestehen, sind im Kapitel 2.2 beschrieben. Abbildung 15 veranschaulicht, aus welchen Materialien die einzelnen Komponenten bestehen, welche zum Aufbau von Testzellen verwendet werden.

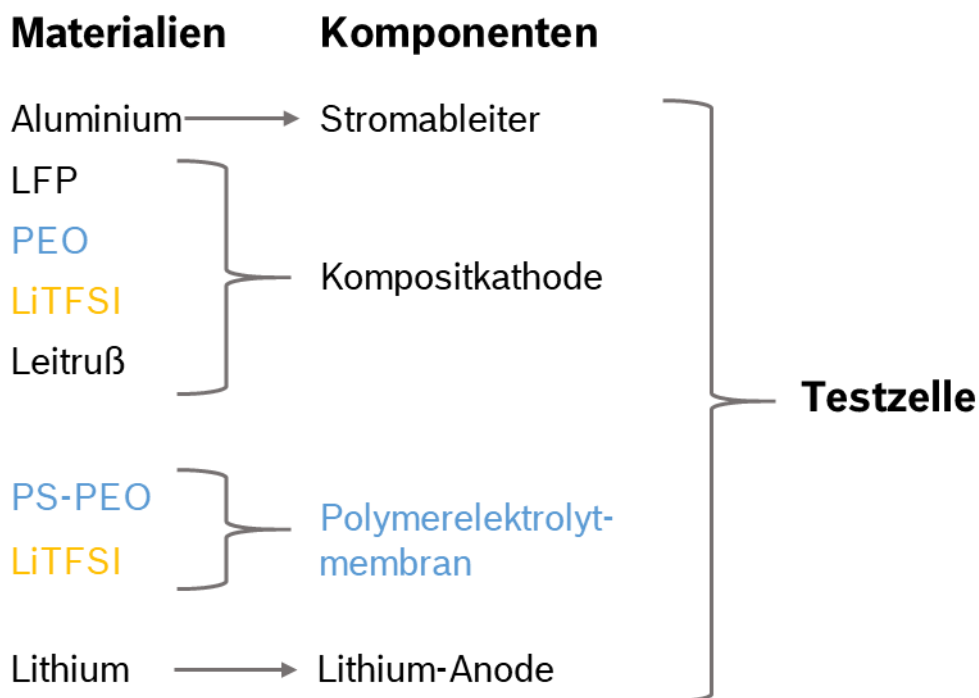


Abbildung 15. Darstellung der eingesetzten Materialien, aus welchen die zum Aufbau der Testzellen verwendeten Komponenten bestehen.

---

### 3.1.1. Bestandteile der Zellen

#### Kompositkathode

Die untersuchten Kathoden bestehen aus einem Komposit aus folgenden Materialien: LFP, PEO-LiTFSI und Leitruß.

LFP (C-beschichtet, Life Power<sup>®</sup> P2, Clariant) dient als Kathodenaktivmaterial und weist eine spezifische Kapazität von 152 mAh/g bei einer Entladerate von C/12 auf.<sup>70</sup> Für spezielle Versuche wurde chemisch delithiiertes LFP (siehe 3.3) eingesetzt um Kathoden im geladenen Zustand herzustellen.

Ein Katholyt aus PEO ( $M_v = 600.000$  g/mol; Sigma Aldrich) in welchem das Leitsalz LiTFSI (Sigma Aldrich) in einem Verhältnis von Li: [EO] = 1:13 gelöst wurde, dient dazu die ionische Leitfähigkeit in der Kathode zu gewährleisten. Der Leitruß (CB, Timcal<sup>™</sup> Super C 65) gewährleistet die elektronische Leitfähigkeit der Kathode. Die Herstellung erfolgte über eine trockene Prozessierung, welche im folgenden Unterkapitel (3.1.2) erläutert wird.

Zusätzlich wurden für Vergleichszwecke Kathoden charakterisiert, welche über eine lösungsmittelbasierte Route hergestellt wurden. Zur Herstellung dieser Kathoden wurde ein Schlicker, welcher Cyclohexanon zusätzlich zu den Kathodenbestandteilen enthält, auf Aluminiumfolie aufgerakelt. Im Anschluss wurde das Cyclohexanon durch Erhitzen abgedampft und eine 50  $\mu\text{m}$  dünne Kathodenschicht auf Aluminium erhalten.

#### Polymere Elektrolytmembran

Zur räumlichen Trennung der Elektroden mit gleichzeitiger Elektrolytfunktion wurde ein PS-PEO Blockcopolymer (Meisei chemical works) verwendet, welches im Verhältnis Li: [EO] = 1:13 mit dem Lithiumsalz LiTFSI (Sigma Aldrich) versetzt wurde. Diese Polymerfolie wurde mittels lösungsmittelbasiertem Beschichten unter Einsatz von Cyclohexanon, auf Teflonfolie aufgetragen. Nach dem Abdampfen des Cyclohexanons beträgt die Dicke der polymeren Elektrolytschicht 50  $\mu\text{m}$ .

#### Lithium Metall Anode

Zum Aufbau von Vollzellen wurde Lithiummetallfolie (Honjo chemical corporation) mit einer Dicke von 60  $\mu\text{m}$  als Anode verwendet.



---

## Stromableiter

Auf Kathodenseite wurde Aluminiumfolie (SDX™, Showa Denko K.K.) als Stromableiter verwendet. An diese Folie wurde ein Aluminiumfähnchen mittels Ultraschallschweißen (Branson Ultraweld) angebracht, welches zur Kontaktierung außerhalb der Zelle dient.

Die Lithiumanode ist selbst ausgezeichnet elektronisch leitfähig. Daher wird auf der Anodenseite kein separater Stromableiter benötigt. Die Lithiumanode wird mit einem Nickelfähnchen durch Auflegen verbunden.

### 3.1.2. Lösungsmittelfreie Herstellung der Kathoden

Im Gegensatz zu den konventionell verwendeten Kompositkathoden mit Polymerelektrolyt, welche mittels eines lösungsmittelbasierten Prozesses hergestellt werden, wurden im Rahmen dieser Arbeit Kathodenkomposite ohne Lösungsmittel hergestellt.

Vorteile dieser Prozessierung sind unter anderem, eine Verringerung der Prozessdauer. Dies resultiert in einer Kostenersparnis. Ebenfalls wird kein gesundheitsschädliches Lösungsmittel eingesetzt, wodurch dieser Prozess umweltfreundlicher als die konventionelle Prozessierung ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass kein Lösungsmittel oder Wasser über die Kathode in die Zelle gebracht wird, welches sich auf die Grenzflächen auswirken kann.<sup>71</sup>

Prozessiert wurden die Kathoden nach dem von Gräbe et al. entwickelten Prozess.<sup>71</sup> Hierzu wurden die in den Kompositkathoden verwendeten Pulver (siehe 3.1.1) zunächst gesiebt und in einem Ofen unter Vakuum für 96 Stunden getrocknet (PEO: 50 °C, restliche Pulver: 150 °C). Die getrockneten Pulver wurden in der Zielzusammensetzung entsprechenden Mengen, in einer mit Argon gefüllten Glovebox in einem Mischer (Speedmixer™ DAC 250 SP, Hauschild) homogenisiert. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der „dualen asymmetrischen Zentrifuge“. Die Reihenfolge und Mischzeiten wurden von Gräbe et al. übernommen. Die resultierende Pulvermischung wurde daraufhin in einer beheizbaren Pressvorrichtung bei 80 °C unter einem Druck von 73 kN/cm<sup>2</sup> für eine Minute zu Presslingen mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Schichtstärke von 2 mm gepresst. In einem Kalandrier (GKL 400 MS, Saueressig) wurden diese Presslinge bei 100 °C auf Schichtdicken von 25-100 µm gewalzt. Hierzu wurden die Presslinge zwischen zwei silikonbeschichteten Folien (Mylar®) platziert. Das Kalandrieren erfolgte in mehreren Durchläufen. Die Spaltbreiten wurden nach jedem Durchlauf um 100 µm reduziert. Dünnere Kathoden durchliefen den Kalandrierprozess häufiger. Zur genauen Einstellung der Schichtdicke wurde am Ende des Prozessschrittes die Spaltbreite in kleineren Abständen verringert und die Schichtdicke der Kathode nach jedem Durchlauf bestimmt.

Es wurden Kathoden mit unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Dicke hergestellt. Das Verhältnis PEO : LiTFSI : Leitruß wurde zuvor intern optimiert und beträgt in allen Kathoden 5,27 : 3,48 : 1. Das Verhältnis zwischen LFP und dieser Leitnetzwerk-Mischung wurde hingegen variiert. In Tabelle 1 sind die Verhältnisse der verschiedenen Materialien für die drei in dieser Arbeit verwendeten Kathodenmischungen angegeben.

Tabelle 1. Verhältnisse der Materialien in Kompositkathoden unterschiedlicher Zusammensetzung. Angabe in Gew.-%

Mischung	LFP	PEO	LiTFSI	CB
66,8 Gew.-% LFP	66,8	18,0	11,8	3,4
50,2 Gew.-% LFP	50,2	26,9	17,8	5,1
33,6 Gew.-% LFP	33,6	35,9	23,7	6,8

### 3.1.3. Aufbau verschiedener Zelldesigns

Alle in dieser Arbeit charakterisierten Testzellen wurden als Pouchzellen aufgebaut. Dafür wurde der Zellstapel von einem Aluminiumpolymerlaminat umhüllt um die Komponenten luftdicht unter Vakuum zu verschließen. Fähnchen aus den Materialien der Ableiter ragen zur Kontaktierung der Zelle aus der Pouchtüte heraus.

In Abbildung 16 sind die fünf verschiedenen, in dieser Arbeit aufgebauten, Zelldesigns dargestellt.

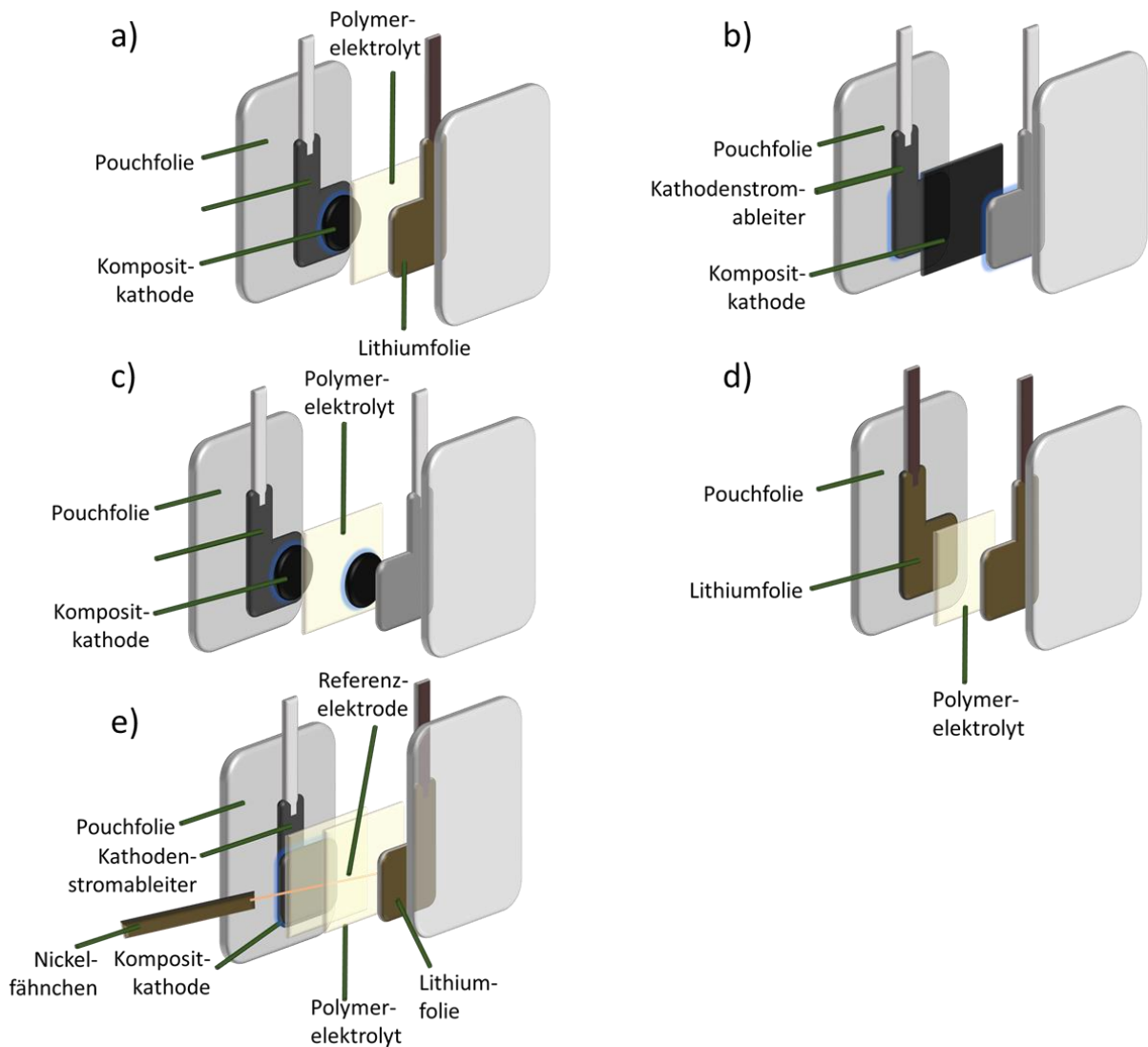


Abbildung 16. Schematischer Aufbau verschiedener Testzellen. (a) Vollzelle, (b) ionisch blockierende Zelle, (c) kathodensymmetrische Zelle, (d) anodensymmetrische Zelle, (e) Vollzelle mit Referenzelektrode

Die Vollzellen (a), welche einer standardmäßigen elektrochemischen Zelle entsprechen, werden genutzt um die Grenzflächenwiderstände bei verschiedenen Ladezuständen der Kathode zu charakterisieren, sowie um die Zyklierbarkeit der Kathoden zu überprüfen.

Die ionisch blockierenden Zellen (b), in welchen eine Kompositkathode zwischen zwei Aluminiumfolien aufgebaut wird, lassen nur elektronischen Transfer an der Grenzfläche zu. Es wird also der elektronische Grenzflächenwiderstand zwischen Kompositkathode und Stromableiter und der Widerstand der Elektronen und der Ionen durch die Kathode bestimmt (siehe 5.1.2).

---

In symmetrischen Zellen lassen sich die jeweiligen Elektroden einzeln charakterisieren. Hier sind entweder zwei Kathoden (c) oder zwei Anoden (d) durch einen Separator getrennt aufgebaut. In diesem Zelltyp lassen sich die Widerstände der Elektroden zum Separator, zum Stromabnehmer und die Widerstände innerhalb der Elektroden charakterisieren. In dieser Arbeit wurden kathodensymmetrische Zellen nur aus Kathoden im Ausgangszustand aufgebaut. Der Aufbau von symmetrischen Zellen aus zwei elektrochemisch in Vollzellen geladenen Kathoden war nicht möglich.

Die Zellen der Zelldesigns a)- d) wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox aufgebaut ( $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ , MBraun). Hierzu wurden Elektroden, Polymerelektrolyt und Ableiterfolie in den gewünschten Geometrien ausgestanzt. Hierbei wurden runde Kathoden mit einer Fläche von  $2,01 \text{ cm}^2$  verwendet. Polymerelektrolyt und Anode wurden in Vollzellen überdimensioniert, so dass die aktive Zellfläche durch die Kathodenfläche begrenzt wurde.

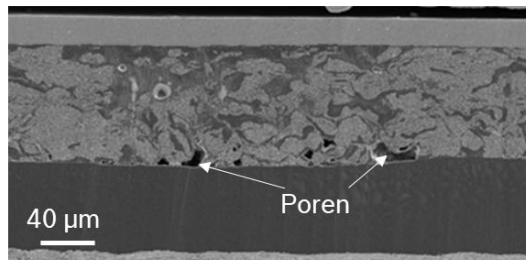
Die einzelnen Lagen wurden übereinander auf der Pouchfolie angeordnet und an nicht aktiven Stellen mit wärmeleitfähigem Klebeband der Firma Kapton® fixiert. Die Zellen wurden in einer Siegelmaschine (Multivac) verschlossen. Hier wurden sie vor dem Verschließen zu 1 mbar evakuiert. Im Anschluss wurden die Zellen bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  und 14,2 bar für 60 s gepresst (Collin Plattenpresse) um die Kontaktierung der Schichten zu verbessern.

Auf Zellen mit Referenzelektrode (e) wird in 3.2 eingegangen.

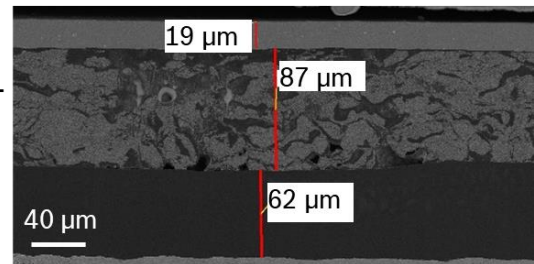
In Abbildung 17 sind ein Sekundärelektronenbild und Rückstreuelektronenbild des Querschnitts einer Vollzelle dargestellt. Die Aluminiumfolie, die Kompositkathode, welche Inhomogenitäten aufweist und der Polymerelektrolyt sind deutlich zu erkennen. Die Lithium-Anode ist nicht zu erkennen.

Die Poren an der Grenzfläche zwischen Kompositkathode und SPE sind mit bis zu  $10 \text{ }\mu\text{m}$  in der Breite auffällig groß. Da PEO sehr strahlempfindlich ist, kann es sich bei der Messung zersetzen, wodurch sich Poren bilden. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass diese Poren durch die FIB- Präparation und Messung verursacht werden.

Sekundärelektronen:



Rückstreuerelektronen:



Al-Folie  
Komposit-  
kathode  
Polymer-  
elektrolyt

Abbildung 17. Sekundärelektronenaufnahme und Rückstreuerelektronenaufnahme des Querschnitts einer zyklisierten Zelle. Die Lithium-Anode ist nicht zu erkennen. Die Zelle enthält eine Kathode mit 50,2 Gew.-% LFP einer Dicke von 87 µm und eine C-beschichtete Al-Folie als Stromableiter. Die einzelnen Schichten sind erkennbar und ihre Dicke wurde bestimmt.

## 3.2. Zellen mit Referenzelektrode

### 3.2.1. Theorie

Um die elektrochemischen Prozesse an den beiden Elektroden, also Anode und Kathode, separat zu charakterisieren, werden Zellen mit einer Referenzelektrode (RE) aufgebaut. In einer solchen Zelle wird das Potential zwischen der RE und der jeweiligen Elektrode aufgezeichnet, während der Strom zwischen den beiden äußeren Elektroden angelegt wird. Das Material der Referenzelektrode muss eine geringe Impedanz aufweisen und sollte schlecht polarisierbar sein. In Lithium-Batterien eignet sich Lithium-Metall als Material für die Referenzelektrode.

Die Art und Anordnung der Referenzelektrode ist zur Vermeidung von Artefakten wichtig, da diese durch geometrische Asymmetrien entstehen können.<sup>72</sup> Ein Metallnetz oder ein dünner Draht wird daher gegenüber der standardmäßigen, punktförmigen RE am Rande des Zellstapels bevorzugt. Wenn sich die RE über die gesamte Kathodenfläche verteilt, führt eine Verschiebung der Elektroden zu einer geringeren Verzerrung der Impedanz.<sup>72, 73</sup> Außerdem lassen sich Artefakte durch die Wahl einer möglichst dünnen Referenzelektrode vermeiden.

Da sich reines Lithiummetall aufgrund seiner geringen Festigkeit nicht dünn herstellen und über die Kathodenfläche verteilen lässt, kommen Lithiumlegierungen zum Einsatz. Solchenbach et al.<sup>74</sup> verwendeten eine mit Lithium legierte Gold-Referenz in Lithium-Batterien mit flüssigem Elektrolyt. Die Li<sub>3</sub>Au-Legierung kann *in situ* durch die Lithiierung eines dünnen Golddrahtes erfolgen. Hierfür wird Lithium von den äußeren Elektroden elektrochemisch auf den Golddraht abgeschieden.

---

In dieser Arbeit wurde ein mit Gold beschichteter (3-5 Gew.-%) Wolframdraht mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  verwendet. Der Einsatz dieses Drahtes als Referenzelektrode in lithiumsymmetrischen Zellen mit polymerem Elektrolyten wurde von Simon et al. entwickelt.<sup>75</sup> Dieser sehr dünne Draht wird benötigt, da die polymeren Elektrolytschichten mit 50  $\mu\text{m}$  eine sehr geringe Dicke aufweisen. Ein Draht mit einem größeren Durchmesser würde eine deutliche geometrische Asymmetrie in den Zellen hervorrufen.

### 3.2.2. Aufbau und Lithiierung

Der schematische Aufbau einer Zelle mit Referenzelektrode ist in Abbildung 16 (e) dargestellt. Der Aufbau der Zellen erfolgte in einem Trockenraum (Taupunkt:  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 1\text{ }\%$ ). Es wurden Elektroden mit einer aktiven quadratischen Fläche von  $13\text{ cm}^2$  und überdimensionierte Polymerelektrolytfolien verwendet.

Die Elektroden wurden zunächst einzeln mit je einer Polymerelektrolytschicht für 60 s bei  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 31 bar gepresst. Zwischen diesen beiden Elektrode-/Elektrolytverbunden wurde der Referenzelektroden Draht positioniert. Dieser Draht wurde zur Kontaktierung außerhalb der Zelle an ein Nickel-Stromableiterfährchen angeschweißt. Der Draht wurde mittig über die untere Elektrode in einem Winkel von  $90^{\circ}$  zu den Stromableiterfährchen der äußeren Elektroden angeordnet um das Risiko eines Kurzschlusses zu minimieren. Anschließend wurde der zweite Elektrode-/Elektrolytverbund deckungsgleich zur aktiven Fläche der ersten Elektrode angeordnet, so dass die Referenzelektrode von zwei Elektrolytschichten umgeben ist (siehe Abbildung 18). Der komplette Zellstapel wurde abschließend noch einmal bei den gleichen Parametern gepresst und die Zelle unter Vakuum verschlossen. Neben den Vollzellen wurden entsprechend auch kathodensymmetrische Zellen mit Referenzelektrode aufgebaut.

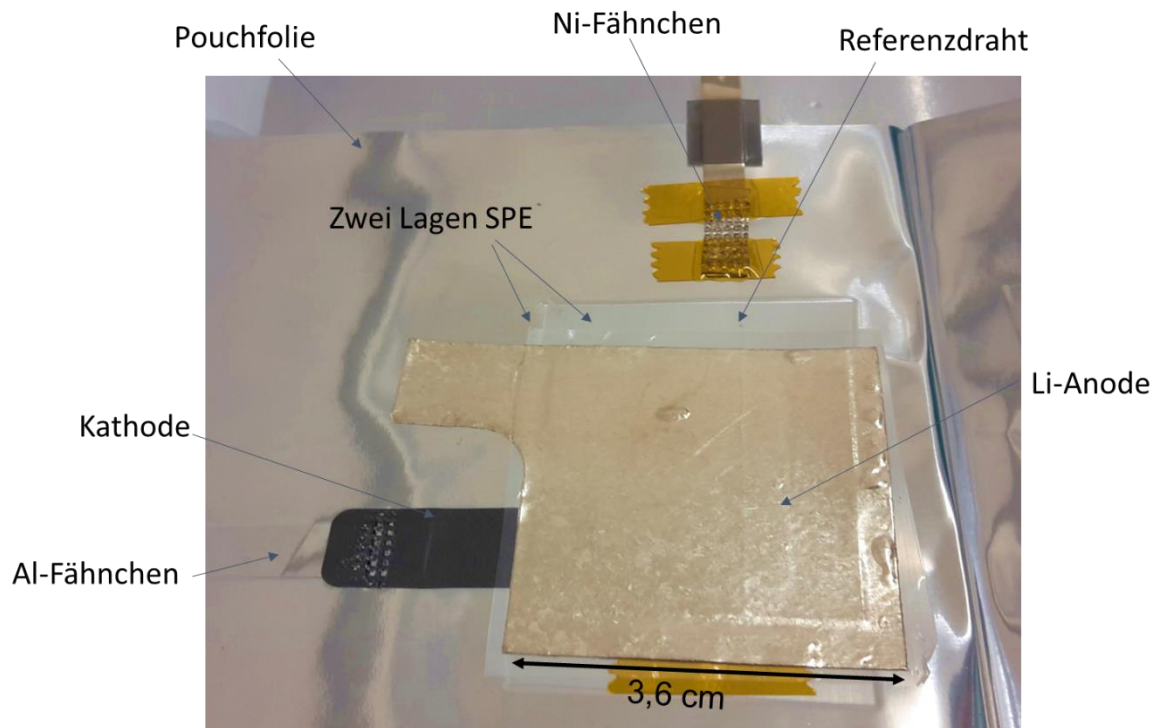


Abbildung 18. Darstellung des Aufbaus einer Vollzelle mit Referenzelektrode.

Die Lithiierung der Referenzelektrode erfolgte, sofern möglich, mit Lithium das von beiden Elektroden elektrochemisch entnommen wurde. Von chemisch delithiierten Kathoden, konnte keine Lithiierung durchgeführt werden, weshalb in Vollzellen mit chemisch delithiierten Kathoden die Lithiierung nur von der Anode erfolgte. Mittels eines Gamry-Potentiostaten (*Reference 600*) wurde ein Strom  $I$  von 1,15 nA zwischen der jeweiligen Elektrode und der RE für 9,6 Stunden angelegt, um Lithium von den Elektroden auf der RE abzuscheiden. Dies erfolgte für beide Elektroden zur gleichen Zeit mittels zweier Potentiostaten (siehe Abbildung 19). Die Parameter entsprechen denen von Simon et al.<sup>75</sup> für stabile Referenzelektroden. Auf diese Weise wird, nachdem sich zu Beginn des Lithiierungsprozesses eine Li-Au Legierung gebildet hat, eine reine Lithiumschicht mit einer theoretischen Dicke von  $9\text{ }\mu\text{m}$  abgeschieden. Die Dicke  $d$  der Lithiumschicht berechnet sich nach dem Faraday'schen Gesetz (12). Hierfür muss die nach (13) über die Kenntnis des Legierungskoeffizienten von Gold berechnete Legierungszeit  $t_{\text{Legierung}}$  von der Gesamtzeit des Lithiierungsvorgangs  $t_{\text{Total}}$  abgezogen werden.

$$d = \frac{M_{\text{Li}} \cdot I \cdot (t_{\text{Total}} - t_{\text{Legierung}})}{n \cdot F \cdot \rho_{\text{Li}}} \quad (12)$$

$$t_{\text{Legierung}} = \frac{m_{\text{Au}} \cdot b_{\text{Au}} \cdot F}{M_{\text{Au}} \cdot I \cdot A} \quad (13)$$

$A$  = aktive Fläche des Referenzdrahts ;  $b_{\text{Au}}$  = Legierungskoeffizient

$F$  = Faradaykonstante ;  $M_{\text{Li}}/M_{\text{Au}}$  = molare Masse Li / Au

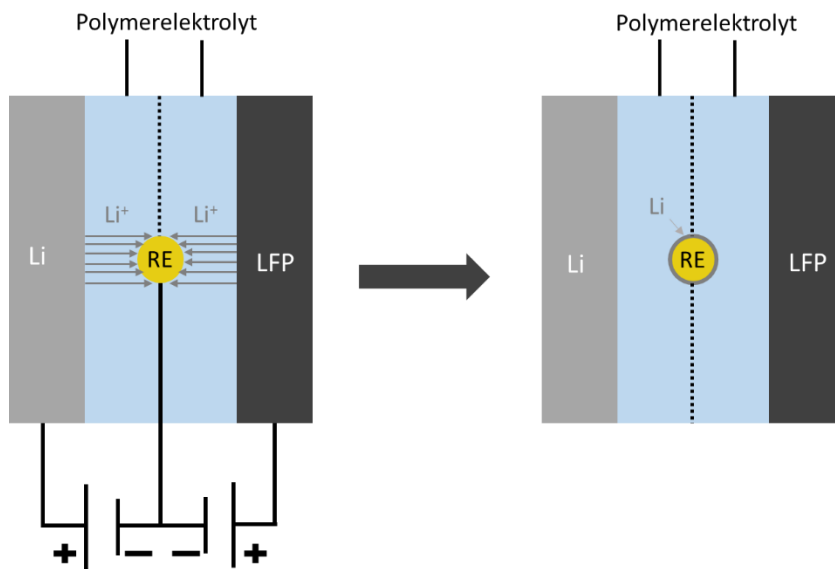


Abbildung 19. Schematische Darstellung der Lithiierung einer Referenzelektrode in einer Vollzelle.

Die Spannungen, welche während des Lithiierungsprozesses gemessen wurden, weisen drei Plateaus auf (Abbildung 20). Diese sind auf die drei Lithiierungsgrade der Li-Au Legierung zurückzuführen. Nach Erreichen des höchsten Lithiierungsgrades  $\text{Li}_3\text{Au}$  nimmt die Dicke der reinen Lithium-Schicht auf der Referenzelektrode zu.<sup>76</sup> Das Potential der Referenzelektrode gegen die Lithium-Anode beträgt in diesem Schritt 0 V. Daran lässt sich erkennen, dass an der Referenzelektrode Lithium vorliegt.



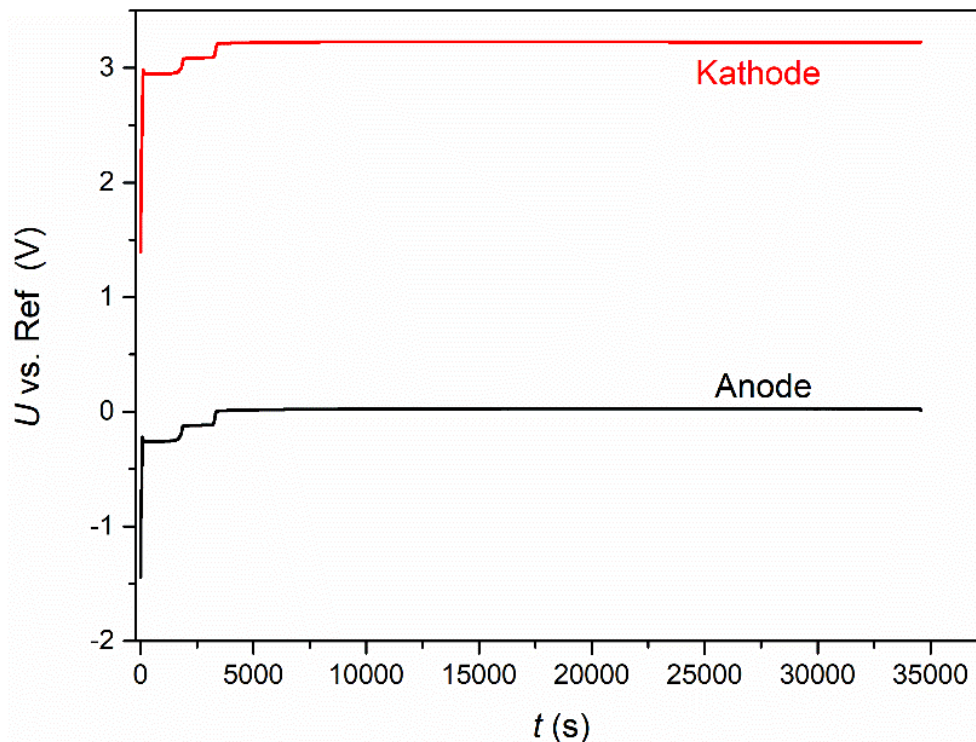


Abbildung 20. Potentialverlauf der Lithiierung der Referenzelektrode. Das Potential der jeweiligen Elektrode gegen die Referenz ist über der Lithiierungsdauer aufgetragen. Es handelt sich um die Lithiierung einer Vollzelle welche von beiden Elektroden erfolgte.

### 3.3. Chemische Delithiierung

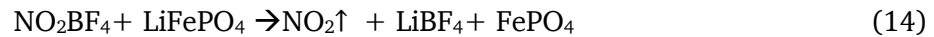
Um Kathoden im geladenen Zustand herzustellen und für XPS Grenzflächenexperimente an geladenem LFP Pulver wurde das in dieser Arbeit verwendete, kommerzielle LFP Pulver chemisch delithiiert. Ziel dieser Methode ist es  $\text{FePO}_4$  (FP)-Partikel mit gleicher Morphologie und Korngrößenverteilung zu erhalten, welche in Kompositkathoden das gleiche Verhalten wie elektrochemisch geladene Partikel aufweisen.

Schon 1997 führten Padhi et al.<sup>42</sup> eine chemische Delithiierung des von ihnen vorgestellten LFP Pulvers durch. Sie verwendeten  $\text{NO}_2\text{PF}_6$  als Oxidationsmittel. Wang et al. nutzten stattdessen  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ . Beide Oxidationsmittel weisen mit  $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$  ein Redoxpotential von 5,1 eV auf, welches höher ist als das für die Oxidation des LFP benötigte Potential (3,4 V).<sup>77</sup> Sun et al. untersuchten die Delithiierungsreagenzien  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Mittels  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  konnten sie FP Partikel mit unveränderter Struktur, Morphologie und Performance im Vergleich mit den LFP Partikeln herstellen.<sup>78</sup>

In dieser Arbeit wurde daher  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  als Delithiierungsreagenz verwendet. Die Reaktion läuft nach Gleichung (14) ab. Die Durchführung erfolgte auf Grundlage der Veröffentlichung von Su et al.<sup>78</sup> Hierzu wurde  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  mindestens 16 Stunden unter Rühren in Acetonitril gelöst.<sup>79</sup> Unter Argon-Atmosphäre (Schlenk-Linie) wurde zu dieser Lösung LFP Pulver hinzugegeben. Es

---

wurden 1,5 Äquivalente  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  bezogen auf die LFP Menge eingesetzt. Die entstandene Suspension wurde weitere 16 Stunden im leichten Argon Strom gerührt um die Reaktion zu vervollständigen. Durch Zentrifugieren mit Acetonitril wurde  $\text{LiBF}_4$  und das überschüssige  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  entfernt. Das aufgereinigte  $\text{FePO}_4$  Pulver wurde anschließend für mindestens 12 Stunden unter Vakuum getrocknet.



Das erhaltene FP-Pulver wurde mittels ICP-OES, XRD und XPS charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Kapitel 4 vorgestellt.

### 3.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

#### 3.4.1. Messung

Alle Impedanzmessungen in dieser Arbeit wurden, mit Ausnahme der temperaturabhängigen Messungen, bei 80 °C durchgeführt. Die Temperaturen wurden durch Klimaschränke der Marken CTS und Binder sichergestellt. Die Messungen wurden mit Potentiostaten der Firma Gamry durchgeführt. Zur Aufnahme von Zweipunktmessungen kamen hierbei die Ausführungen *Interface 1000* und *Reference 600* zum Einsatz. Zur Charakterisierung von Zellen mit Referenzelektrode wurden Geräte der Ausführung *Interface 5000* verwendet. Diese enthalten zwei Elektrometer, wodurch beide Halbzellspektren und das Vollzellspektrum gleichzeitig gemessen werden können. Die Messergebnisse sind unabhängig vom Messgerät.

Die Messungen wurden ohne Gleichstromanteil durchgeführt. Zur Relaxation der Zellen nach einem Lade- oder Entladevorgang, wurden Messungen erst nach 60 Minuten im stromlosen Zustand gestartet. Es wurde im potentiostatischen Messmodus mit 10 mV Wechselspannung um das OCV gemessen. Die Spektren wurden in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 10 mHz aufgenommen, bei Zellen mit Referenzelektrode wurde nur bis zu einer maximalen Frequenz von 100 kHz gemessen.

#### 3.4.2. Auswertung

Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte mittels der Programme ZView® (Scribner Associates) und RelaxIS (rhd instruments). Die Spektren wurden mit einem Ersatzschaltbild gefittet. Mittels dieser Prozedur werden Werte für die elektrochemischen Parameter des Systems ermittelt. Das Ersatzschaltbild stellt ein Modell des physikalischen Systems dar.

Anhand des in Abbildung 21 gezeigte Beispielspektrums, wird im Folgenden die Auswerteprozedur erläutert. Das gemessene Spektrum (blaue Punkte) wird mit dem in der

Abbildung dargestellten Ersatzschaltbild gefittet (Fit: blaue Linie). Die einzelnen Beiträge sind farbig markiert. Die Elemente, aus denen sich die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ersatzschaltbilder zusammensetzen, sind Ohm'sche Widerstände (R), nicht ideale Kondensatoren (*constant phase element* CPE), ein Transmission Line Model (TLM) und ein Warburg-Element (W).

Der x-Achsenabschnitt (grün) lässt sich durch einen Ohm'schen Widerstand anpassen. Dieser entspricht dem seriellen Widerstand ( $R_{\text{serial}}$ ). Dieser Widerstand setzt sich aus dem Elektrolytwiderstand und möglichen äußeren Kontaktwiderständen zusammen, welche durch die Kontaktierung der Zellen entstehen können.<sup>32</sup> Diese Komponenten treten im EIS-Spektrum bei geringeren Temperaturen separat auf. Der Elektrolytwiderstand enthält auch eine kapazitive Komponente, welche jedoch aufgrund der Frequenzbegrenzung zu 1 MHz, bei Temperaturen über 50 °C, für den in dieser Arbeit untersuchten Polymerelektrolyten nicht zu erkennen ist.

Daraufhin folgen zwei Grenzflächenwiderstände repräsentierende R-CPE Elemente. Ein R-CPE Element ist eine Parallelschaltung aus einem Widerstand und einem nicht idealen Kondensator, welcher durch ein sogenanntes *constant phase element* (CPE) beschrieben wird. Die meisten gemessenen Systeme weisen aufgrund von inhomogenen Bedingungen und einer Verteilung von Materialeigenschaften keine ideale Kapazität auf. Die Impedanz des *constant phase elements* ist wie folgt definiert: <sup>63, 80</sup>

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^p T} \quad (15)$$

$j$  = imaginäre Einheit ;  $\omega$  = Kreisfrequenz ;  $p$ ,  $T$  = Fitparameter

Beim Fitten der Impedanzfunktion an die Messwerte, werden die Parameter  $T$  und  $p$  bestimmt. Bei  $p=1$  handelt es sich um eine ideale Kapazität. In dieser Arbeit werden für  $p$  Werte von  $0,7 < p < 1$  erhalten.

Mit den Werten für die Parameter  $T$  und  $p$ , welche aus dem Fit eines CPE Elements erhalten werden, und dem zugehörigen Widerstand  $R$  wird nach (16) eine effektive Kapazität für die, mit dem R-CPE Element beschriebene Grenzfläche ermittelt.

$$C_{eff} = \frac{(R \cdot T)^{\frac{1}{p}}}{R} [F] \quad (16)$$

Frequenzen unterhalb von 100 Hz werden mit dem *Transmission Line Model* gefittet, welches im folgenden Unterkapitel genauer beschrieben wird.

Bei sehr niedrigen Frequenzen wird bei nicht blockierenden Elektroden ein *Warburg Open Element* (W) benötigt, um die Diffusion im Elektrolyten zu beschreiben. Hier kommt es zu Verarmung der Ionen an jeweils einer Elektrode.<sup>32</sup>

In Abbildung 21 sind zwei R-CPE Elemente als roter und schwarzer Beitrag dargestellt. Im Spektrum (blau) ist nur ein Halbkreis zu erkennen. Dies ist durch eine starke Überlagerung der beiden Grenzflächenwiderstände bedingt. Im Folgenden wird die Interpretation und Auswertung solcher überlagernder Effekte genauer erläutert.

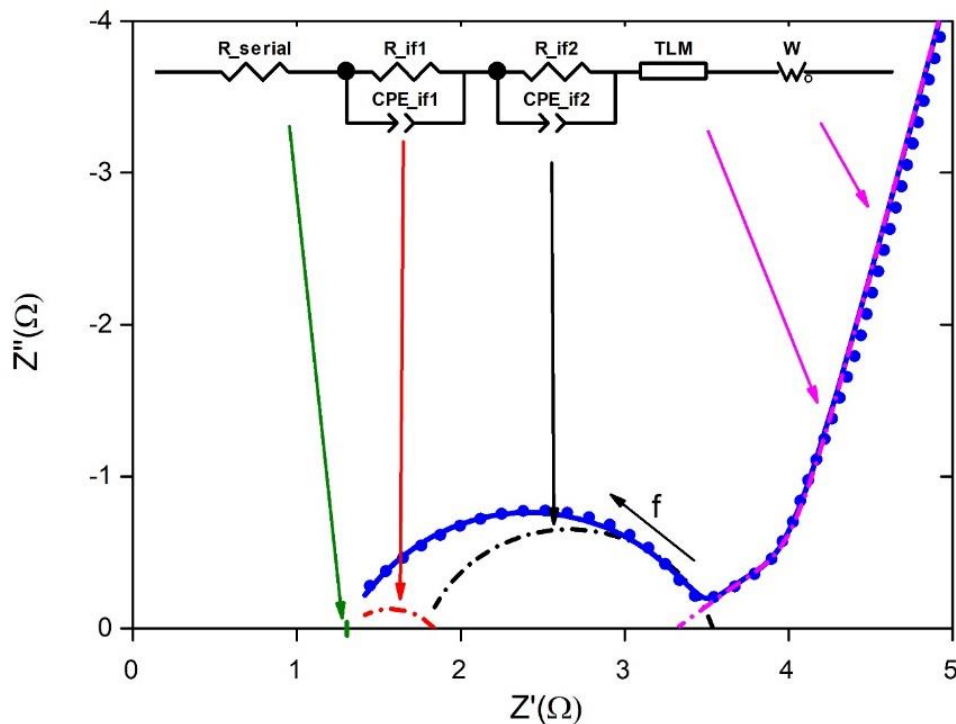


Abbildung 21. Beispielhaftes Impedanzspektrum im Nyquist-Plot, gefittet mit dem angegebenen Ersatzschaltbild. Die einzelnen Beiträge des Ersatzschaltbildes sind separat modelliert dargestellt.

Die spezifische Kapazität  $C_{spez}$  eines Prozesses wird mit Hilfe von Formel (17) durch das Normieren der effektiven Kapazität  $C_{eff}$  auf die Fläche  $A$  bestimmt:

$$C_{spez} = \frac{C_{eff}}{A} \quad (17)$$

Diese spezifische Kapazität gibt Aufschluss darüber, um was für einen Prozess es sich handelt.<sup>81, 82</sup> In Tabelle 2 sind die verschiedenen Prozesse und die zugehörigen Größenordnungen der spezifischen Kapazitäten aufgeführt.

Tabelle 2. Zuordnung von Prozessen anhand ihrer spezifischen Kapazität nach Boukamp.<sup>82</sup>

Art des Prozesses	Spezifische Kapazität	Charakteristische Frequenz
Grundmaterial	$10^{-12}$ - $10^{-11}$ [F/cm]	hohe Frequenz
Korngrenzen	$10^{-9}$ - $10^{-8}$ [F/cm]	↑
Grenzflächen	$10^{-7}$ - $10^{-5}$ [F/cm <sup>2</sup> ]	
Oberflächenladung	$10^{-4}$ [F/cm <sup>2</sup> ]	niedrige Frequenz

Die verschiedenen Grenzflächenwiderstände weisen spezifische Kapazitäten in den Größenordnungen  $0,1$ - $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  auf. Jedoch unterscheiden sich die aktiven Flächeninhalte  $A$  bei Grenzflächen an der geometrischen Oberfläche ( $A_{\text{geo}}$ ) oder an der Oberfläche der LFP Partikel innerhalb der Kathode ( $A_{\text{int}}$ ) (siehe 2.3). Anhand der bestimmten absoluten Kapazität  $C_{\text{eff}}$  lässt sich folglich herausfinden ob ein Grenzflächeneffekt (R-CPE) einer inneren oder äußeren Grenzfläche zugeordnet werden kann.<sup>83</sup>

Die Zeitkonstante  $\tau$  ist umgekehrt proportional zur Frequenz  $f_{\text{max}}$ , bei welcher der Prozess ein Maximum des negativen Imaginärteils der Impedanz aufweist.  $\tau$  ist das Produkt aus dem Widerstand und der effektiven Kapazität des Prozesses (siehe (18)).

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\text{max}}} = R \cdot C_{\text{eff}} \quad (18)$$

Eine Grenzfläche mit einer größeren Fläche  $A$  weist nach (17) eine größere absolute effektive Kapazität  $C_{\text{eff}}$  auf. Folglich ist die effektive Kapazität einer sich an der inneren Oberfläche  $A_{\text{int}}$  befindenden Grenzfläche größer als die einer geometrischen Oberfläche  $A_{\text{geo}}$ . Wenn die gemessenen Widerstände die gleiche Größenordnung aufweisen, tritt der Prozess an der inneren Grenzfläche bei niedrigeren Frequenzen auf als der Prozess an der geometrischen Oberfläche.

Eine Problematik tritt auf, wenn Widerstände, welche die gleiche Größenordnung aufweisen, an Grenzflächen ähnlicher Flächeninhalte auftreten. Nach Formel (18) weisen sie somit eine ähnliche Zeitkonstante auf und überlappen daher im Spektrum. Ein Beispiel für eine solche Überlappung ist in Abbildung 21 dargestellt. Aufgrund dieser Überlappung lassen sich die

beiden Beiträge  $if1$  und  $if2$  nicht eindeutig durch einen Fit separieren. Unter Verwendung von symmetrischen Zellen, wie in 3.1.3 beschrieben, ist es möglich die Beiträge von zwei verschiedenen Elektroden getrennt voneinander zu charakterisieren.

Der *charge transfer* Widerstand tritt an der Oberfläche der LFP Partikel  $A_{int}$  auf und hat damit eine deutlich höhere Oberfläche zur Verfügung als die Widerstände, welche an den Rändern der Kompositkathode auftreten. Daher wird der *charge transfer* Widerstand bei niedrigen Frequenzen, unterhalb von 100 Hz, detektiert. Die gemessenen Widerstände sind aufgrund der Verteilung über eine große Fläche vergleichsweise gering. Gefittet wird dieser Bereich mit dem im folgenden Abschnitt erläuterten *Transmission Line Model* (TLM).

### Transmission Line Model

Für die Modellierung der kathodeninternen Widerstände wurde in dieser Arbeit das *Transmission Line Model* verwendet. Dieses, zuerst von Euler und Nonnenmacher eingeführte Model beschreibt das Verhalten poröser Elektroden.<sup>84</sup> Die in dieser Arbeit verwendeten Kompositelektroden mit Polymerelektrolyt haben die Struktur eines 3D-Netzwerkes aus Kathodenaktivmaterial und Leitruß, dessen Freiräume mit Polymerelektrolyt ausfüllt sind.

Der Ladungstransfer zwischen LFP und Polymerelektrolyt läuft daher in solchen „Polymerelektrolyt-Poren“ über die gesamte Kathodendicke verteilt ab. In Abbildung 22 ist ein exemplarisches Ersatzschaltbild des TLM mit drei Poren dargestellt. Für das Fitten der gemessenen Impedanzdaten werden in dieser Arbeit  $n=100$  Poren verwendet.

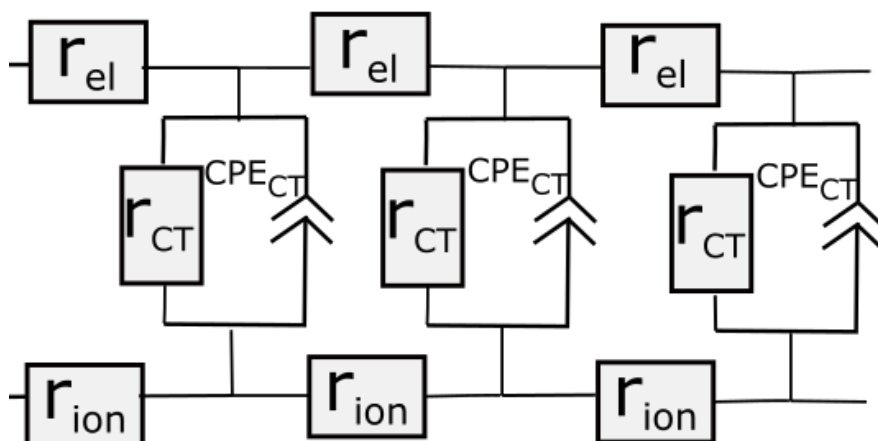


Abbildung 22. Ersatzschaltbild zum TLM. Darstellung exemplarisch mit  $n=3$

---

Der Widerstand für die Ionen  $R_{\text{ion}} = r_{\text{ion}} \cdot n$  durch die Kathode wird bei diesem Modell berücksichtigt. Dies ist vor allem bei Kathoden, welche eine gewisse Dicke und eine eingeschränkte ionische Leitfähigkeit aufweisen von Bedeutung. Da  $R_{\text{ion}}$  mit  $R_{\text{ct}}$  überlagert, wird letzterer unter Verwendung nur eines R-CPE Elementes anstatt des TLM zu groß bestimmt.

Der  $R_{\text{ion}}$  ist proportional zur Tortuosität, der Gewundenheit der Kathode. Die Charakterisierung von  $R_{\text{ion}}$  und die Ermittlung der Tortuosität einer Kathode hieraus, wird in Kapitel 6.2 erläutert. Parallel dazu wird im TLM der elektronische Widerstand  $R_{\text{el}} = r_{\text{el}} \cdot n$  berücksichtigt, da auch die Elektronen ausgehend vom Stromableiter über die gesamte Kathodendicke bis hin zu den LFP-Partikeln transportiert werden müssen, um dort an der Reaktion teilzunehmen.<sup>85, 86</sup>

$R_{\text{ion}}$  wird im blockierenden Zustand der Kathode ermittelt. Dies ist bei den LFP Kathoden der komplett entladene Zustand SOC 0. Sobald die Kathode teilweise geladen ist, überlagert der *charge transfer* Widerstand ( $R_{\text{CT}} = r_{\text{CT}}/n$ ) mit dem ionischen Widerstand. LFP weist eine geringe Volumenänderung mit dem Ladezustand auf. Daraus resultiert eine vernachlässigbare Änderung der Tortuosität. Es kann daher angenommen werden, dass der ionische Widerstand SOC unabhängig ist. Daher wird der  $R_{\text{ion}}$  im entladenen Zustand durch einen Fit ermittelt und in den anderen Ladezuständen konstant angenommen.

### 3.5. Charakterisierung der Grenzflächen mittels XPS

#### 3.5.1. Das integrierte System Daisy-Bat

Das Darmstädter integrierte System für Batterieforschung (Daisy-Bat) ist ein Ultrahochvakuumsystem (Basisdruck ca.  $10^{-9}$  mbar), welches aus diversen Präparationskammern und einer XPS/UPS Analyseeinheit (Physical Electronics Versaprobe) besteht. In diesem System lassen sich Dünnschichten herstellen, welche *in-situ* charakterisiert werden können. Ebenfalls lassen sich Grenzflächenexperimente wie in 3.5.3 beschrieben durch die Kombination aus Präparation und Messung realisieren.

Die XPS Messungen wurden mit einer monochromatisierten Al  $K_{\alpha}$  Röntgenquelle (1486,6 eV) durchgeführt. Für die Durchführung von UPS Messungen ist eine Heliumlampe vorhanden. Mittels eines Neutralisators können isolierende Proben gemessen werden. Hierzu wird die Probe einer Kombination aus langsamen Elektronen und langsamen Argon-Ionen ausgesetzt.

In Abbildung 23 ist das Daisy-Bat schematisch dargestellt. Zwischen den einzelnen Kammern kann die Probe mittels eines Transfersystems im Ultrahochvakuum transportiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl *ex-situ* Messungen als auch *in-situ* Messungen durchgeführt. Für die *ex-situ* Messungen wurden Pulver, Kompositkathoden und Aluminiumfolien in das UHV-System eingeschleust. Zur Charakterisierung geladener

Kompositkathoden wurden die Testzellen auseinandergenommen, der Aluminium-Stromableiter vorsichtig abgezogen und die Kathodenoberfläche charakterisiert.

Für die Grenzflächenexperimente wurden gereinigte TiN Substrate von *ex-situ* in das UHV System eingeschleust und dann *in-situ* zunächst in der Elektrolytkammer (Electrolyte) eine LFP-Schicht auf das Substrat gesputtert. Auf diese LFP-Dünnschicht wurde ebenfalls *in situ* PEO und LiTFSI Dünnschichten in der Organikkammer (Organics) aufgedampft. Alle Proben wurden in der Analyseeinheit charakterisiert.

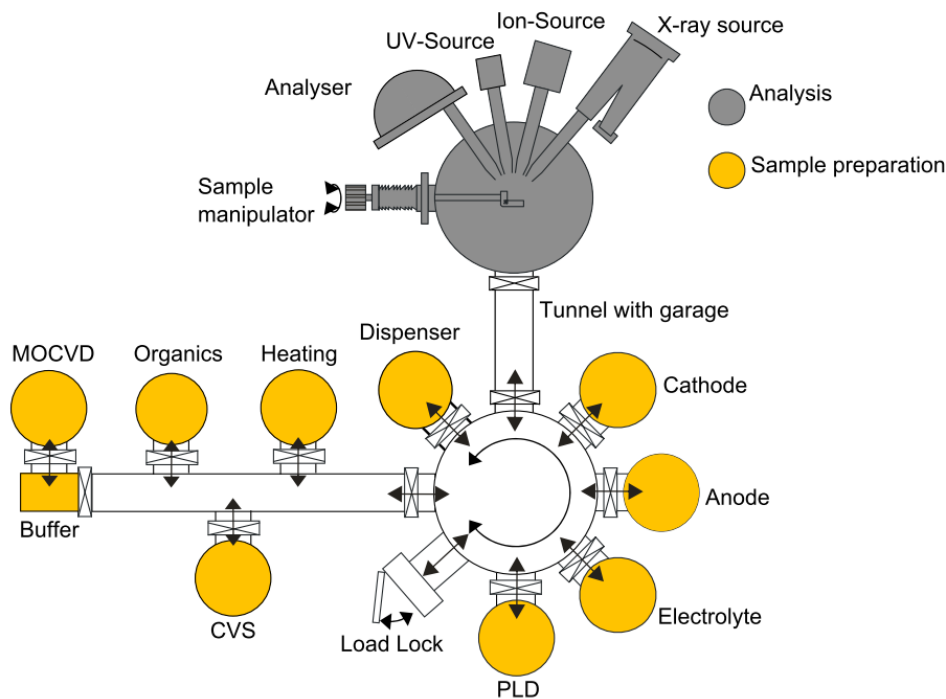


Abbildung 23. Schematische Darstellung des Ultrahochvakuumsystems Daisy-Bat. <sup>87</sup>

### 3.5.2. Parameter zur Schichtherstellung

#### RF-Magnetron-Sputtern $\text{LiFePO}_4$

Das Kathodenzerstäuben, auch als Sputtern bezeichnet, ist ein gängiges Verfahren um dünne Schichten aus der Gasphase abzuschneiden.<sup>88</sup> RF-Magnetron-Sputtern ist eine Variante dieses Verfahrens bei dem zwischen Target und Substrat eine hochfrequente Wechselspannung angelegt wird. Durch die Verwendung einer Magnetronkathode lassen sich höhere Sputterraten erzielen. Permanentmagnete, welche sich hinter dem Target befinden, drängen die Elektronen des Plasmas auf eine zylindrische Laufbahn. Dadurch wird die Ionisationsrate und folglich die Sputterrate erhöht.



---

In dieser Arbeit wurde Dünnschicht-LFP in der Elektrolytkammer des Daisy-Bat mittels RF-Magnetron-Sputtern abgeschieden. Hierzu wurde ein LFP Target (FHR centrotherm group) verwendet, welches durch eine Magnetronkathode (Thin Film Consulting) zerstäubt wurde. Die Parameter welche zur Herstellung des LFP verwendet wurden, sind in Tabelle 3 aufgeführt. Vor dem Start des Sputterprozesses wurde eine Stunde vorgesputtert um mögliche Verunreinigungen auf dem Target zu entfernen. Nach der Deposition wurde die Probe für 1 h auf 500 °C unter Argonatmosphäre erhitzt und somit eine Kristallisation des teilmamorphen Materials bewirkt.

In Vorversuchen wurden vier verschiedene Substrate für diese Schicht getestet. Hierbei handelte es sich um ein Siliziumsubstrat, ein mit reinem Titan beschichtetes Siliziumsubstrat, ein mit Titannitrid beschichtetes Siliziumsubstrat und Kupferfolie. Auf reinem Silizium wurde kein definierter  $\text{Fe}^{2+}$  Oxidationszustand erreicht. Auf den anderen drei Substraten wurde LFP abgeschieden, allerdings wurde nach dem Tempern Titan oder Kupfer an der Oberfläche der Schicht gemessen. Die  $\text{Ti}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen können bei hohen Temperaturen durch die LFP-Schicht migrieren und lösen möglicherweise Nebenreaktionen aus. Bunting et al.<sup>89</sup> untersuchten diese Migration mittels SIMS auf TiN und Ti Substraten. Hierbei zeigte sich, dass die Migration der Titan-Ionen im TiN über eine geringere Dicke migrieren (120 nm) als im reinen Ti Substrat (über 320 nm). Daher identifizierten sie TiN als vielversprechendes Substrat für gesputtertes Dünnschicht-LFP. Die in dieser Arbeit untersuchten LFP Dünnschichten wurden ebenfalls auf ein mit TiN beschichtetes Substrat aufgebracht. Mittels einer XPS-Messung auf jeder Schicht wurde überprüft, dass sich kein Titan an der Oberfläche befindet.

### **Aufdampfen PEO und LiTFSI**

Zum Aufdampfen dünner Schichten von PEO und LiTFSI während der Grenzflächenexperimente wird das jeweilige Material in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel vorgelegt. Informationen zu den Materialien befinden sich in Tabelle 3. Bei dem Aufbau handelt es sich um eine sogenannte Luschitz-Quelle (Abbildung 24). Diese ist am Boden der Organikkammer angebracht und mit Heizschleifen umwickelt. Durch Anlegen eines Stroms an die Heizdrähte lässt sich das zu verdampfende Material erhitzen. Mittels der Thermoelemente wird die Temperatur am Tiegel überwacht. Hierbei wurden die von Ferber et al.<sup>90</sup> erprobten Temperaturen eingestellt, welche in Tabelle 3 aufgeführt sind. Am Anstieg des ursprünglichen Drucks der Organikkammer, welcher im Bereich von  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar liegt, lässt sich erkennen, dass das vorgelegte Material verdampft. Wird ein konstanter Druck und eine konstante Temperatur erreicht, so wird der Probenträger, welcher sich auf einer Gabel oberhalb des Tiegels befindet, mittels der Gabel gewendet, so dass die Probe dem Tiegel zugewandt ist und die Deposition auf die Probe erfolgt.

Bei der Verdampfung von PEO wird Polyethylenglycol mit einer molekularen Masse von 2000 g/mol vorgelegt. LiTFSI Pulver wird analog verdampft. Hier werden geringfügig geringere Temperaturen benötigt als zur Evaporation des PEO (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Parameter zur Deposition im Daisy-Bat.

	LiFePO <sub>4</sub>	PEO	LiTFSI
Prozess	Magnetronspputtern	Thermisches Verdampfen	Thermisches Verdampfen
Druck / mbar	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$ – $1,2 \cdot 10^{-7}$
Temperatur / °C	RT	214	210
Ar Fluss / sccm	12	-	-
Leistung / W	20	-	-
Abstand / cm	9	8	8
Material	LiFePO <sub>4</sub> -Target, FHR centrotherm group	PEG 2k, Alfa Aesar	LiTFSI , Sigma Aldrich

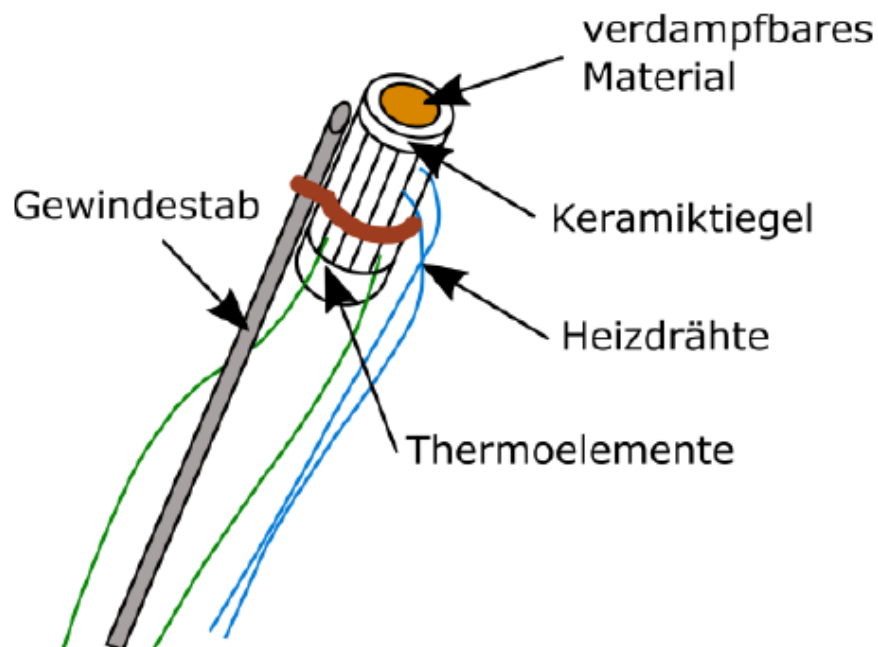


Abbildung 24. Schematische Darstellung einer Verdampfungsquelle nach Luschitz. Eine solche Quelle diente im Rahmen dieser Arbeit zur Verdampfung von PEO und LiTFSI. Aus Precht.<sup>91</sup>

### 3.5.3. Grenzflächenexperimente

Mittels Grenzflächenexperimenten können mögliche Reaktionsschichten zwischen verschiedenen Materialien detektiert werden. Ebenfalls lassen sich Informationen über die Bandanpassung zwischen den verschiedenen Materialien gewinnen.

Bei einem Grenzflächenexperiment werden zunächst die XPS-Spektren eines Substratmaterials aufgenommen und die jeweiligen Emissionen dem Substrat zugeordnet. Auf dieses Substrat wird in mehreren Schritten das Schichtmaterial aufgebracht. Hierbei wird angestrebt die Schichtdicke mit jedem Schritt zu verdoppeln. Nach jedem Schritt werden XPS Messungen durchgeführt. In den Zwischenschritten lassen sich demnach sowohl Emissionen des Substrats als auch Emissionen der Schicht messen. Die in dieser Arbeit verwendeten Abscheidedauern sind in Tabelle 4 aufgeführt. Diese wurden sowohl für die Abscheidung des PEO als auch für die des LiTFSI verwendet. Nach der letzten Abscheidung wird nur noch das Schichtmaterial gemessen. Ein solches Grenzflächenexperiment ist schematisch in Abbildung 25 dargestellt.

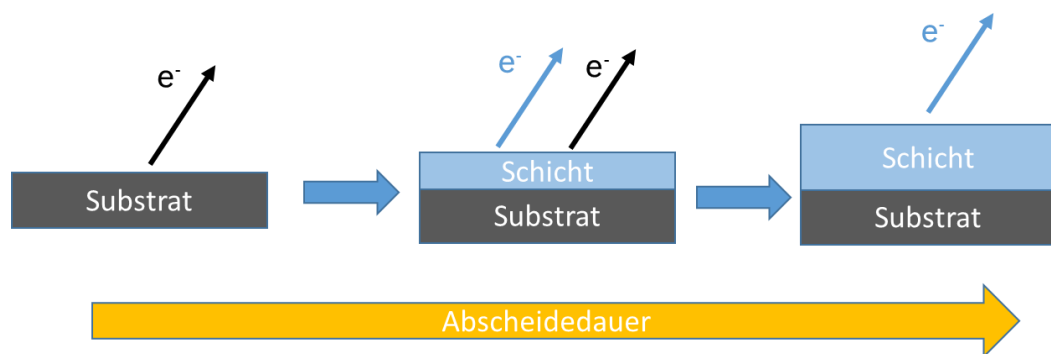


Abbildung 25. Schematische Darstellung eines Grenzflächenexperimentes.

Tabelle 4. Abscheidedauern der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Grenzflächenexperimente.

Abscheidedauer total	2,5 min	5 min	10 min	20 min	40 min	80 min
Abscheidedauer pro Schritt	2,5 min	2,5 min	5 min	10 min	20 min	40 min

Während dieser Schritte wird überprüft, ob Emissionen auftreten, welche nicht eindeutig dem Substrat oder der Schicht zugeordnet werden können. Diese weisen auf Reaktionen an der Grenzfläche hin. Zusätzlich werden Änderungen der Bindungsenergien der Emissionen von Substrat und Schicht berücksichtigt, um Informationen über Ladungsübertrag und Raumladungszonen an der Grenzfläche zu erhalten. Aus den Bindungsenergieverschiebungen der einzelnen Emissionen lässt sich ein Banddiagramm der Grenzfläche konstruieren. Die Valenzbandmaxima lassen sich in den jeweils reinen Materialien bestimmen. Der Bindungsenergieabstand der Emissionen von Substrat bzw. Schicht und des zugehörigen Valenzbandmaximums bleibt konstant. Jedoch treten bei den Zwischenschritten eine

---

Überlagerung der Valenzbandspektren der beiden Materialien auf. Daher lässt sich anhand der Verschiebung der Emissionen der jeweiligen Materialien während des Grenzflächenexperimentes auf eine Verschiebung des zugehörigen Valenzbandmaximums rückschließen.<sup>66, 92</sup>

### **3.6. Weitere analytische Methoden**

#### **3.6.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM), EDX und FIB**

Zur Ermittlung der Morphologie der Kompositkathoden und der Anbindung dieser an die benachbarten Schichten wurden rasterelektronenmikroskopische Analysen durchgeführt. Hierbei wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Aufgrund der Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe werden aus dieser Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen emittiert, welche durch verschiedene Detektoren erfasst werden. Mittels der Sekundärelektronen lässt sich eine Aussage über die Topographie der Probe treffen. Die Rückstreuelektronen bilden den Materialkontrast ab. Die unterschiedlichen Helligkeitsbereiche sind von der mittleren Ordnungszahl der Atome abhängig. Da schwere Elemente stärker rückstreuen erscheinen diese heller.

Mittels Ionendünnung durch einen fokussierten Gallium-Ionenstrahl (FIB, *focused ion beam*) können Schnitte in die Kompositkathode durchgeführt werden, so dass ein Querschnitt dieser charakterisiert werden kann. Ebenfalls kann der Ionenstrahl als bildgebendes Verfahren eingesetzt werden. Hierbei wird analog zum REM ein fokussierter Ionenstrahl über die Probe gerastert und die Sekundärelektronen in einem Sekundärionendetektor detektiert.

Durch den Beschuss mit Elektronen werden bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) die oberflächennahen Atome angeregt, wodurch diese Röntgenstrahlung emittieren. Diese charakteristische Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten REM bzw. FIB-Systeme sind mit einem EDX-Detektor ausgestattet. Daher können neben Aussagen zu Morphologie der Proben auch Aussagen zur chemischen Zusammensetzung und Verteilung der Elemente getroffen werden. Allerdings sind die EDX-Messungen, vor allem bei guter Auflösung, nicht so oberflächensensitiv wie die REM-Aufnahmen. Die Elektronen werden nur aus den obersten 50 nm emittiert, die Röntgenstrahlung jedoch bis zu einer Tiefe von 2  $\mu\text{m}$ . Folglich werden tiefer liegende Partikel mitdetektiert und verfälschen die Aufnahmen. Gerade bei Kompositkathoden, welche eine hohe Durchmischung aufweisen, ist dies problematisch. Mittels FIB können unter hohem Präparationsaufwand dünne Lamellen aus den Proben präpariert werden, wodurch möglichst wenige Partikel hintereinanderliegen. Hierdurch kann eine Ortsauflösung des EDX von ca. 50 nm erreicht werden.

---

In dieser Arbeit wurden die REM-Messungen mit den Systemen Supra 35VP (Zeiss) und einem FIB Helios NanoLab durchgeführt, welche Beschleunigungsspannungen zwischen 7 kV und 10 kV nutzen. Diese Geräte sind mit EDX Detektoren ausgestattet (Aztec, Oxford Instruments).

### 3.6.2. Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS)

Mittels Flugzeitmassenspektrometrie (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*, ToF-SIMS) kann mit hoher Oberflächensensitivität ( $< 1$  nm) die Verteilung von Molekülen in einer Probe nachgewiesen werden. Die laterale Auflösung liegt bei  $< 100$  nm. Ein gepulster, fokussierter Ionenstrahl ( $\text{Bi}^+$ ) erzeugt Sekundärionen an der Oberfläche, welche von einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert werden. Es wird die Masse der ankommenden Ionen detektiert. Hierbei können entweder die Kationen oder die Anionen gemessen werden.

An das im Rahmen dieser Arbeit genutzte ToF-SIMS (Iontof TOF.SIMS<sup>5</sup>) ist ein FIB angeschlossen, wodurch es auch hier möglich war ein Querschnitt der Kathode, bzw. einer ganzen Zelle zu charakterisieren, ohne die Probe zwischen Präparation und Analyse atmosphärischen Bedingungen auszusetzen. Die Ortsauflösung beträgt  $< 150$  nm Spotgröße.

### 3.6.3. Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Zur Bestimmung der kristallinen Phasenzusammensetzung des LFP und des FP Pulvers wurden Röntgenbeugungsanalysen (*X-Ray Diffraction*, XRD) durchgeführt. Röntgenstrahlung wird an geordneten Strukturen wie Kristallen gebeugt. Über die Bragg'sche-Gleichung (19) lassen sich die Gitterparameter  $d$  der untersuchten Struktur bestimmen.<sup>93</sup>

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (19)$$

$n$  = Beugungsordnung ;  $d$  = Abstand der Gitterebenen ;  $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung ;  $\theta$  = Winkel zwischen Röntgenstrahlung und Gitterebene

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten die Messungen mit einem Bruker-AXS D8advance Diffraktometer mittels  $\text{Co-K}_\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm. Röntgenquelle, Detektor und Probe befinden sich hierbei in der Bragg-Brentano-Anordnung. Dies bedeutet, dass sich Detektor und Strahlenquelle auf einer Kreisbahn befinden.<sup>94</sup> Unter Benutzung der Auswertesoftware EVA und der darin enthaltenen JCPDS-Datenbank können die erhaltenen Reflexe einer kristallinen Phase zugeordnet werden.

---

#### 3.6.4. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Mittels der ICP-OES werden die Verhältnisse der Elemente eines Pulvers ermittelt. Hierzu wird das jeweilige Pulver in Königswasser (HF (3): HNO<sub>3</sub> (1)) mittels Mikrowellenaufschluss gelöst. Anschließend wird die Probe in einem induktiv gekoppelten Plasma zerstäubt und die gelösten Ionen werden zur Emission elektromagnetischer Strahlung angeregt. Ein für die chemische Zusammensetzung der Probe typisches Spektrum wird emittiert.<sup>95</sup> Für die Messungen in dieser Arbeit wurde das Spektrometer ICap 6300 der Firma Thermo verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mittels zertifizierter Standards der jeweiligen Elemente.

#### 3.6.5. BET-Isothermen

Nach dem Modell von Stephen Brunauer, Paul Emmett und Edward Teller lässt sich über Stickstoff Adsorptions-Desorptionsversuche über Adsorptionsisothermen die spezifische Partikeloberfläche eines Pulvers bestimmen.<sup>96</sup> Dies erfolgt über die Bestimmung des adsorbierten Gasvolumens. Da eine Monolage des Stickstoffes auf der Oberfläche haften bleibt, ist es möglich, hieraus die spezifische Oberfläche der Partikel zu bestimmen. Um an den Proben adsorbiertes Wasser zu entfernen wurden die Pulver vor der Messung für 3 Stunden bei 300 °C ausgeheizt. Die Messungen an den in dieser Arbeit verwendeten LFP Pulvern wurden mit dem Gerät Tristar 3000 (Micromeritics) durchführt. Die Temperatur während der Messungen betrug 77,3 K.

Die spezifische Partikeloberfläche des LFP Pulvers wurde zu  $a_{\text{BET}} = (13,21 \pm 0,03) \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt.

---

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

---

### 4. Referenzanalysen an den eingesetzten Pulvern

---

Zur Charakterisierung des kommerziellen  $\text{LiFePO}_4$  Pulvers (P2, Clariant) und des daraus durch chemische Lithiierung hergestellten  $\text{FePO}_4$  Pulvers wurden sowohl optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES), Röntgendiffraktion als auch XPS-Messungen durchgeführt. Mittels XPS wurden ebenfalls das gesputterte Dünnschicht-LFP und das LiTFSI-Pulver charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Charakterisierungen sind im Folgenden vorgestellt.

#### 4.1. Elementaranalyse der LFP und FP Pulver mittels ICP-OES

Mittels ICP-OES wurde die Zusammensetzung der Pulver untersucht. Hiermit wurde zum einen die Stöchiometrie des LFP und zum anderen der Erfolg der chemischen Delithiierung überprüft. In Tabelle 5 sind die stöchiometrischen Verhältnisse, normiert auf den Eisenanteil aufgeführt. Kohlenstoff und Sauerstoff lassen sich methodenbedingt nicht detektieren.

Im LFP Pulver wurde ein Verhältnis von Fe, P und Li 1:1:1 bestimmt. Dies bestätigt die richtige Stöchiometrie des Pulvers bezogen auf diese drei Elemente. Die Ergebnisse des FP Pulvers zeigen, dass im Rahmen der Messungenauigkeit das komplette Lithium aus dem Pulver entfernt wurde. Der SOC wurde aufgrund des Li: Fe Verhältnisses berechnet. Ebenfalls ist die Verunreinigung an Bor, welches durch das Delithiierungsreagenz  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  eingebracht wurde, genauso gering wie vor der Delithiierung. Daher ist die Delithiierungsreaktion komplett abgelaufen und das Pulver wurde genügend aufgereinigt.

Tabelle 5. Stöchiometrische Verhältnisse der Elemente in FP und LFP, basierend auf ICP-OES Messungen (normiert auf  $x(\text{Fe}) = 1$ ).

	$\frac{x(\text{Fe})}{x(\text{Fe})}$	$\frac{x(\text{P})}{x(\text{Fe})}$	$\frac{x(\text{Li})}{x(\text{Fe})}$	$\frac{x(\text{B})}{x(\text{Fe})}$	SOC
LFP	1	1,06	1,07	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0
FP	1	1,01	0,001	$1,56 \cdot 10^{-5}$	99,9

---

## 4.2. Kristallstrukturanalyse der LFP und FP Pulver mittels Röntgendiffraktion (XRD)

Die Kristallstrukturen des LFP Pulvers und des FP Pulvers wurden mittels XRD ermittelt. Durch Vergleich mit Literaturdaten wurde überprüft ob die Pulver in der richtigen Kristallstruktur vorliegen. In Abbildung 26 sind die zugehörigen Pulverdiffraktogramme dargestellt.

Die detektierten Reflexe konnten eindeutig den beiden Phasen zugeordnet werden (LFP: Triphylin, Raumgruppe: *pnma*; FP: Heterosit, Raumgruppe: *pmnb*). Die Reflexe basieren auf der orthorhombischen Olivinstruktur.<sup>42</sup>

Im delithiierten Material (oben) ist eine Verschiebung der meisten Reflexe zu höheren Streuwinkeln im Vergleich zum LFP (unten) festzustellen. Dies lässt sich durch die Bragg'sche Gleichung (siehe (19)) erklären. Der Abstand zwischen den Gitterebenen nimmt ab, da die Li<sup>+</sup>-Ionen in der Struktur fehlen. Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur beschrieben. Ebenfalls stimmen die Streuwinkel der gemessenen Reflexe mit denen der Literatur überein.<sup>42, 54, 77–79, 97</sup> Die Signalbreite unterscheidet sich nicht zwischen den beiden Pulvern.<sup>79, 98</sup>

Bei 43 ° wird der Reflex (311) für FP detektiert. Der (121) Reflex des LFP befindet sich bei dem gleichen Streuwinkel. Daher kann hier nicht eindeutig ausgeschlossen werden, dass der jeweilige Reflex der anderen Phase auch vorhanden ist.<sup>79</sup> Jedoch ist bei allen weiteren Reflexen eindeutig zu erkennen, dass bei den jeweiligen Streuwinkeln im Spektrum des anderen Pulvers kein Reflex auftritt. Daher handelt es sich bei der kristallinen Phase des jeweiligen Pulvers um reines LFP bzw. reines FP.



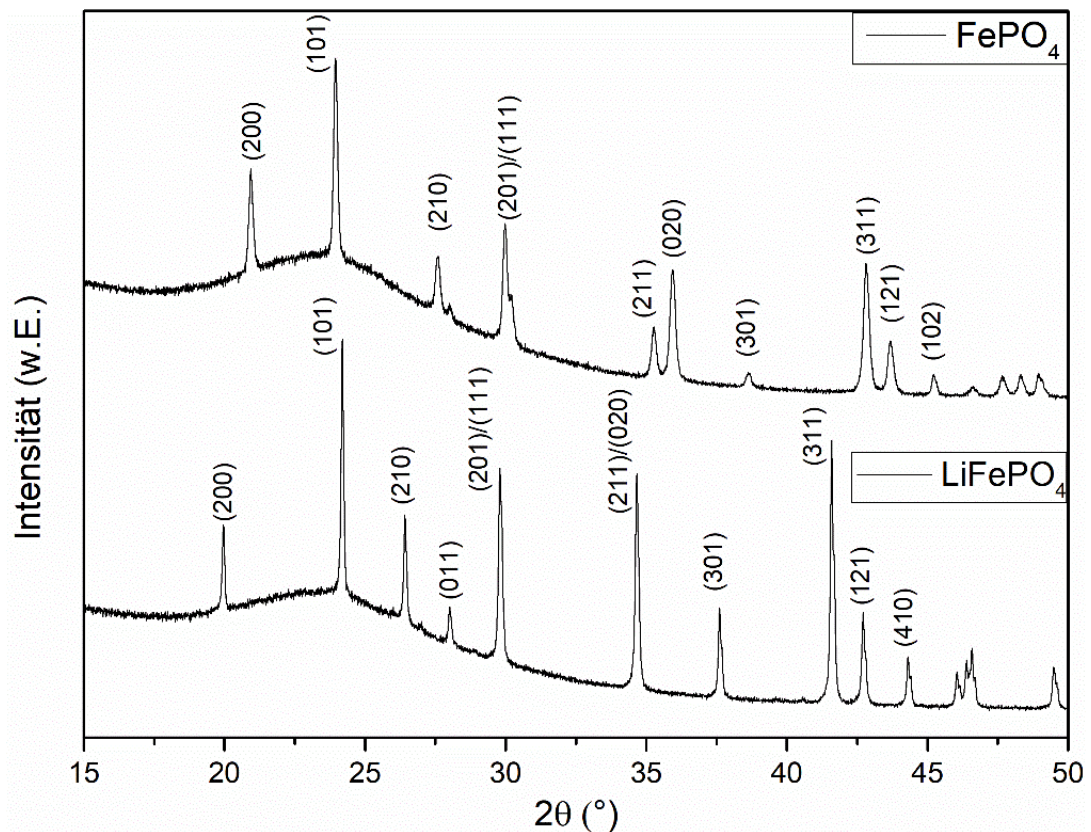


Abbildung 26. Pulverdiffraktogramme der LFP und FP Pulver.

### 4.3. Charakterisierung der Reinmaterialien mittels XPS

#### LFP- und FP-Pulver und gesputtertes LFP

Die beiden Pulver wurden zu Pellets gepresst und die Oberfläche dieser Pellets mittels XPS charakterisiert. Ebenfalls wurde eine, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, gesputterte LFP Dünnschicht charakterisiert. Die Photoemissionsspektren an diesen Oberflächen sind in Abbildung 27 dargestellt.

In Tabelle 6 sind die elementaren Zusammensetzungen der Oberflächen aufgeführt. Auffällig ist, dass sowohl in den Pulvern als auch in der Dünnschicht ein deutlich geringerer Anteil an Eisen bestimmt wird, als stöchiometrisch erwartet wird. Mittels ICP-OES wurde jedoch im LFP-Pulver das stöchiometrisch erwartete Verhältnis bestimmt (siehe Tabelle 5). Aufgrund dessen wird vermutet, dass mittels XPS der Eisenanteil zu gering bestimmt wird. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die Zusammensetzung des Materials an der Oberfläche etwas anders ist als im Vakuum. Bezüglich der anderen Elemente unterscheidet sich die Zusammensetzung der Pulver im Rahmen der Messungenauigkeit nicht von den mittels ICP-OES erhaltenen Werten.

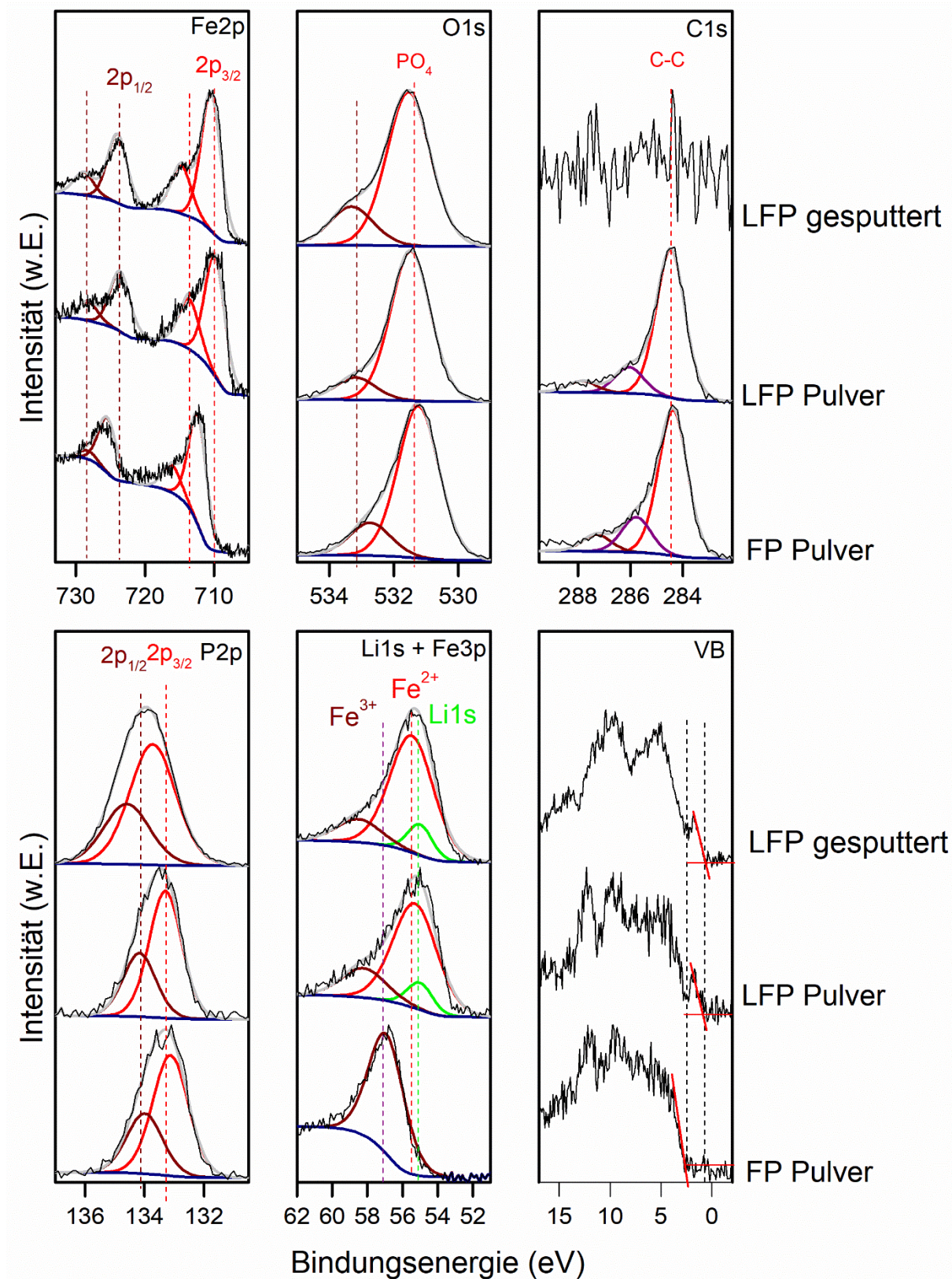


Abbildung 27. Photoemissionsspektren von LFP Pulver und chemisch delithiiertem LFP Pulver (FP Pulver) und einer gesputterten LFP Dünnschicht. Die Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. In dunkelblau ist der Untergrund dargestellt, in rot, dunkelrot und grün die Emissionen der einzelnen Komponenten.



Tabelle 6. Elementare Zusammensetzung des LFP- und im FP-Pulvers, sowie der LFP Dünnschicht, aus Photoemissionsspektren. Die Werte sind auf den O1s Gehalt normiert.

(Li)FePO <sub>4</sub>	O1s	Fe2p	P2p	C1s
stöchiometrisch	4	1	1	-
FP Pulver	4	0,5	1,0	3,7
LFP Pulver	4	0,6	1,0	3,4
Dünnschicht LFP	4	0,4	1,0	-

Das Verhältnis von C : O der beiden Pulver unterscheidet sich nur geringfügig. Dies weist nach, dass die C-Beschichtung auf dem Material durch die chemische Delithiierung nicht zerstört wurde. Dieses Verhältnis ist mit nahezu 1:1 deutlich höher als im Herstellerdatenblatt angegeben, wonach nur 2,25 Gew.-% des Pulvers aus Kohlenstoff bestehen.<sup>70</sup> Darüber ergibt sich rechnerisch ein Verhältnis von 1:22 für C:O. Diese Überbestimmung des Kohlenstoffanteils lässt sich auf die hohe Oberflächensensitivität der XPS Messung zurückführen. Da sich die Kohlenstoffbeschichtung auf der Oberfläche der Partikel befindet, wird diese verstärkt gemessen.

Im chemisch delithiierten FP Pulver liegt Fe<sup>3+</sup> vor, im LFP Pulver Fe<sup>2+</sup>. Da als dünne Schicht ebenfalls LFP abgeschieden wird, liegt das Eisen auch als Fe<sup>2+</sup> vor. In drei Bindungsenergiebereichen lassen sich diese unterschiedlichen Ladezustände erkennen. Diese sind das Fe2p Spektrum, das Li1s Spektrum und das Valenzbandspektrum.

Für das delithiierte FP Pulver befinden sich die Fe2p Bindungsenergien bei 725,8 eV für Fe2p<sub>1/2</sub> und 712,1 eV für Fe2p<sub>3/2</sub>. Diese Bindungsenergien entsprechen den aus der Literatur bekannten Bindungsenergien des FePO<sub>4</sub>.<sup>98, 99</sup>

Für das LFP Pulver und die gesputterte Schicht liegen die Fe2p<sub>3/2</sub> Emissionslinien bei 710,7 eV. Die Fe2p<sub>1/2</sub> Emissionslinie befinden sich im Abstand von 13,5 eV bei 724,2 eV. Zudem sind die *shake up* Satelliten an den gleichen Positionen (714,6 eV und 729,0 eV). Dies entspricht den für Fe<sup>2+</sup> aus der Literatur bekannten Bindungsenergien.<sup>50, 99–101</sup> Wie aufgrund des niedrigeren Oxidationszustandes des Eisens erwartet, weist das LFP Fe2p Emissionen bei geringeren Bindungsenergien auf als das FP.

Aus den Valenzbandspektren können aufgrund der Spin-polarisierten elektronischen Struktur Informationen bezüglich des Oxidationszustandes des Eisens erhalten werden.<sup>50</sup> Die besetzten Zustände bei 1,7 eV sind in den Spektren des LFP Pulvers und der Dünnschicht erkennbar und entsprechen dem Fe 3d *spin-down* Band mit einer elektronischen Konfiguration von (3d↑)<sup>5</sup>(3d↓)<sup>1</sup> (siehe 2.2.3). Das Valenzbandmaximum liegt hier bei 1 eV. Das

---

Valenzbandmaximum des FP liegt bei 2,5 eV und damit um 1,5 eV höher als das des LFP. Hier liegt eine elektronische Konfiguration von  $(3d\uparrow)^5(3d\downarrow)^0$  vor, daher befindet sich kein Elektron im *spin-down* Band.<sup>50</sup>

In der Literatur wird das im Bindungsbereich von 50-63 eV auftretende Signal für LFP häufig als reine Lithiumemission interpretiert.<sup>24, 100</sup> Jedoch überlagern in diesem Bindungsenergiebereich die Signale von Li1s und Fe3p.<sup>98</sup> Da die Lithiumemission einen um einen Faktor 10 geringeren Sensitivitätsfaktor aufweist als die Fe3p Emission ( $Li1s_{R.S.F.}=0,025$  und  $Fe3p_{R.S.F.}=0,26$ )<sup>67, 102</sup>, kann der Großteil der Emission dem Fe3p Signal zugeordnet werden. Eine Quantifizierung ist aufgrund der starken Überlagerung nicht möglich.

Für das FP Pulver ist in diesem Bindungsenergiebereich nur die Fe3p Emission bei 57,0 eV zu erkennen, da in diesem Material kein Lithium vorhanden ist. Dies entspricht der, aus der Literatur für die Fe3p Emission von  $Fe^{3+}$  bekannten Bindungsenergie.<sup>98, 99</sup>

Die in Abbildung 27 dargestellten Fitkurven für Li1s in den Spektren der LFP Materialien, wurden unter dem Einbezug der Sensitivitätsfaktoren und der Annahme, dass Fe und Li in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen, ermittelt. Die Emissionslinie des Lithiums liegt laut Literatur in einem Bindungsenergiebereich von 55,5 eV bis 56,3 eV.<sup>103</sup> Für die Emission des  $Fe^{2+}$ , welches die Hauptemission des LFP in diesem Bereich darstellt, wird eine Bindungsenergie mittels dieser Fitprozedur bei 55,4 eV für beide LFP Materialien erhalten. Die aus der Literatur bekannte Bindungsenergie für die Fe3p Emission des  $Fe^{2+}$  liegt bei 55 eV.<sup>98</sup>

In den Spektren der LFP Materialien lässt sich eine Schulter bei höheren Bindungsenergien detektieren. Diese entspricht einer Emission bei 58 eV. Bei dieser Bindungsenergie liegt laut Literatur die Fe3p Emission des  $Fe^{3+}$ .<sup>99</sup> Daher lässt sich vermuten, dass sowohl in dem gemessenen LFP Pulver als auch in der gesputterten Dünnschicht zumindest an der Oberfläche ein Anteil  $Fe^{3+}$  vorliegt. Dies würde bedeuten, dass das LFP hier nicht als phasenreines  $Li_1FePO_4$  vorliegt.

Das FP Spektrum lässt sich in diesem Bindungsenergiebereich mit Hilfe einer einzigen Fe3p-Komponente fitten. Ebenfalls weist das Fehlen des Signals bei 1,7 eV im Valenzband darauf hin, dass es sich hier um komplett delithiiertes  $FePO_4$  handelt.

Die C1s Spektren der beiden Pulverproben weisen Hauptemissionen bei 284,4 eV auf. Dies entspricht der aus der Literatur bekannten Bindungsenergie für die Kohlenstoffbeschichtung des LFP.<sup>98</sup> In beiden Pulvern lassen sich kleinere Nebenemissionen bei höheren Bindungsenergien fitten. Auf der gesputterten LFP Dünnschicht lässt sich, wie erwartet, kein Kohlenstoff detektieren.

---

In den O1s Spektren sind zwei Signale zu erkennen. Diese sind beide dem  $(\text{PO}_4)^{3-}$ -Anion zuzuordnen. Neben dem aus der Literatur bekannten Hauptsignal bei 531,5 eV<sup>24</sup> befindet sich ein zweites Signal bei 533,2 eV. Diese beiden O1s Emissionen sind im delithiierten Material um 0,2 eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben. In der gesputterten Schicht liegen die Komponenten mit einem Verhältnis von 1:4 vor. Im FP Pulver ist der Anteil der Nebenkompente ähnlich und liegt bei 1:4,6. Im LFP Pulver ist der Anteil der Nebenkompente deutlich geringer, hier ist das Verhältnis 1:6,7.

Die in der Literatur dargestellten O1s Spektren des LFP weisen auch diese beiden Emissionen auf.<sup>104</sup> Allerdings wird meist nicht darauf eingegangen.<sup>24, 100</sup> Dixit et al. begründen diese Komponente durch eine C-O Bindung zur Kohlenstoffbeschichtung des Materials.<sup>105</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch für diese Komponente ein höheres Signal in der gesputterten Schicht detektiert, welche keinen Kohlenstoff enthält. Eine häufige Begründung hierfür sind Oberflächenverunreinigungen.<sup>50, 98</sup> Allerdings wurde die gesputterte Dünnschicht *in situ* präpariert, weshalb sich auch dies in der vorliegenden Arbeit ausschließen lässt. Möglicherweise handelt es sich um einen amorphen Anteil in den vorrangig kristallinen Materialien.

Eine ähnliche Verteilung der O1s Emissionen wurde von Schwöbel et al. für den Festelektrolyten LiPON beobachtet.<sup>21</sup> Hier wurden ebenfalls zwei O1s Emissionen mit einer Bindungsenergiedifferenz von 1,6 eV detektiert. Sie ordneten die Nebenkompente bei höheren Bindungsenergien dem brückenden Sauerstoff (P-O-P) zu. Das Hauptsignal wird hingegen dem nichtbrückenden Sauerstoff zugeordnet (P=O).

Aufgrund der Struktur des LFP (siehe Abbildung 8) können auch hier unterschiedlich gebundene Sauerstoffatome identifiziert werden. Hier liegen wie im LiPON Phosphattetraeder vor. Es existieren sowohl P-O-P verbrückende Sauerstoffatome als auch P-O-Fe verbrückende. Zusätzlich sind nichtbrückende Sauerstoffatome vorhanden (P=O). Da Eisen eine geringere Elektronegativität aufweist als Phosphor, erscheint die Emission der P-O-Fe-brückenden Sauerstoffatome bei niedrigeren Bindungsenergien und überlagert mit der Emission der nichtbrückenden Sauerstoffe.

Die unterschiedlichen Verhältnisse der beiden O1s Emissionen in den charakterisierten Materialien ist vermutlich auf Unterschiede in der  $\text{PO}_4^{3-}$  Umgebung zurückzuführen.

Auch die P2p Spektren der verschiedenen Materialien weisen leichte Unterschiede in der Bindungsenergie auf. Für das LFP Pulver lässt sich die  $\text{P}2\text{p}_{3/2}$  Emission bei 133,3 eV detektieren. Dies entspricht dem in der Literatur für LFP bekannten Wert.<sup>106</sup> Die  $\text{P}2\text{p}_{3/2}$  Emissionen der gesputterten Schicht liegen hingegen bei 133,6 eV. Für das FP Pulver wird eine  $\text{P}2\text{p}_{3/2}$  Emission bei 133,1 eV detektiert. Diese liegt also, wie die O1s Emissionen bei 0,2 eV geringerer

---

Bindungsenergie als im LFP Pulver. Dies lässt sich durch eine Beeinflussung des Oxidationszustandes des Eisens auf die  $\text{PO}_4^{3-}$  Umgebung erklären.

Aufgrund der gemessenen Spektren und der ermittelten Zusammensetzungen ist erkennbar, dass es sich bei dem FP Pulver um komplett delithiiertes  $\text{FePO}_4$  handelt, welches die gleiche Kohlenstoffbeschichtung aufweist, wie das ursprüngliche LFP Pulver.

Die gesputterte Dünnschicht ähnelt sehr stark dem LFP Pulver. Jedoch scheint sich die  $(\text{PO}_4)^{3-}$  Umgebung zu unterscheiden. Mittels ICP-OES wurde im LFP Pulver gleiche Teile an Li, Fe und P nachgewiesen (siehe Tabelle 5). Da die Fe2p und Fe3p Spektren des LFP Pulvers und der LFP Dünnschicht sich nicht unterscheiden, wird auch volllithiiertes LFP als Dünnschicht vorliegen.

In Abbildung 28 ist das Fe2p Spektrum einer elektrochemisch geladenen Kompositkathode mit dem des chemisch geladenen, also delithiierten FP Pulvers verglichen. Die Signale erscheinen bei den gleichen Bindungsenergien, welche den aus der Literatur für  $\text{Fe}^{3+}$  bekannten Energien entsprechen. Daher lässt sich davon ausgehen, dass mit nach beiden Delithiierungsmethoden hauptsächlich  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt.<sup>50</sup>

Da sich der Bindungsenergiebereich von 50-63 eV aufgrund der Überlagerung des Li1s mit dem Fe3p nur schwer fitten lässt, wird dieser Bereich bei den in Kapitel 7.1 diskutierten Grenzflächenexperimenten nicht mehr dargestellt.

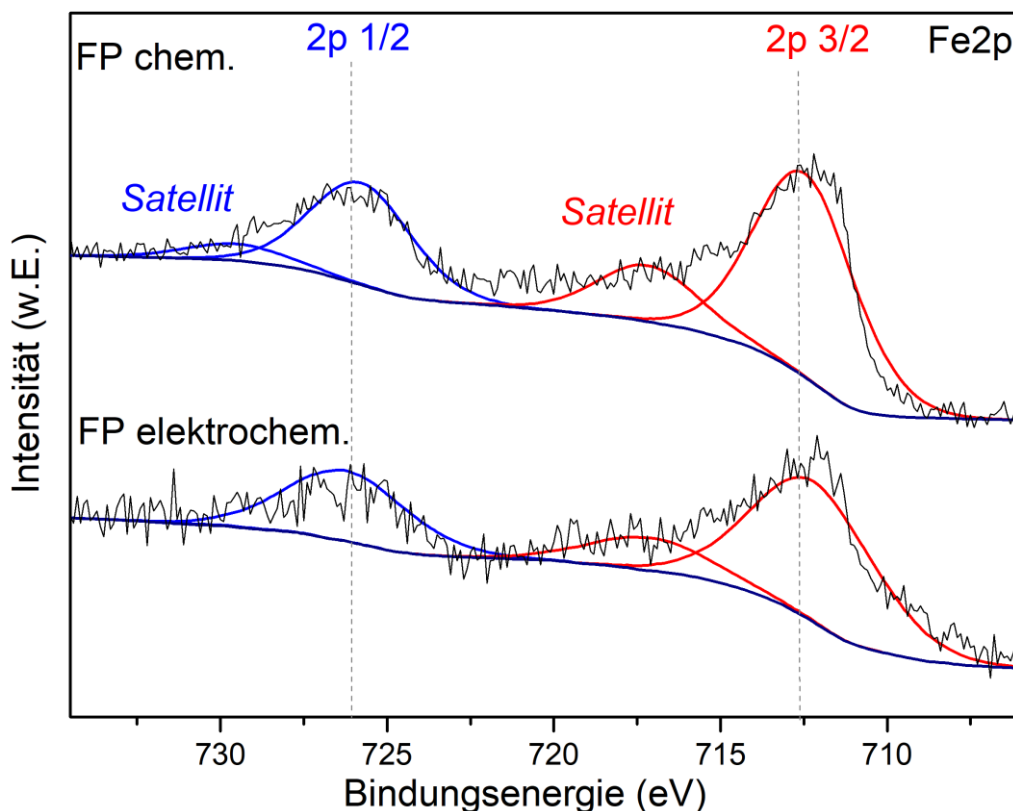


Abbildung 28. Fe2p Photoelektronenspektren von chemisch delithiertem FP und elektrochemisch delithiertem FP.

### LiTFSI Pulver und aufgedampfte Schicht

Um die Zusammensetzung des aufgedampften LiTFSI zu untersuchen, wurde dieses, mittels des in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Verdampfungsprozesses auf Kupferfolie abgeschieden.

Die hierbei gemessenen XPS Spektren sind in Abbildung 29 dargestellt und mit Spektren des LiTFSI Pulvers verglichen. Die jeweilige Zusammensetzung, normiert auf den N1s Anteil ist in Tabelle 7 aufgeführt.

Das aufgedampfte LiTFSI unterscheidet sich stöchiometrisch kaum vom LiTFSI Pulver. Sowohl im LiTFSI Pulver als auch in der aufgedampften Schicht ist der, dem LiTFSI zuzuordnende Kohlenstoffanteil geringer als stöchiometrisch erwartet. Die Li1s Spektren, O1s und N1s Spektren zeigen die aus der Literatur für LiTFSI bekannten Emissionen (Li1s: 56,6 eV, O1s: 533 eV und N1s: 399,6 eV).<sup>107, 108</sup>

Die Messung des LiTFSI Pulvers wurde mit Neutralisator durchgeführt, da das LiTFSI Pulver bei einer Messung ohne Neutralisator eine sehr starke Aufladung zeigte. Daher wurden die Spektren um 0,4 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das F1s Spektrum des LiTFSI Pulvers weist neben der, der CF<sub>3</sub> –Gruppe zuzuordnenden Emissionslinie bei 688,5 eV,<sup>107</sup> ein weiteres Signal bei 684,9 eV auf. Dieses kann LiF zugeordnet werden.<sup>60, 107, 108</sup>

---

Je mehr Messungen nacheinander an derselben Stelle durchgeführt werden, umso stärker steigt der LiF Anteil. Parallel dazu entsteht eine Nebenkompente im S2p Spektrum bei 166,4 eV. Die dem LiTFSI zuzuordnende S2p<sub>3/2</sub> Emission liegt, wie aus der Literatur bekannt bei 169,4 eV.<sup>107, 109</sup>

Bei der Messung der aufgedampften LiTFSI Schicht ohne Neutralisator entstehen keine Nebenprodukte. LiTFSI ist folglich instabil unter dem Einsatz eines Neutralisators, also dem Einfluss von langsamen Elektronen und Argon-Ionen. Daher wurde zur Messung von aufgedampften LiTFSI Schichten im Folgenden kein Neutralisator verwendet.

Die dem LiTFSI zuzuordnenden Emissionslinien des Pulvers und der aufgedampften Schicht unterscheiden sich nicht. Im C1s Spektrum der aufgedampften Schicht lassen sich neben der Emissionslinie der CF<sub>3</sub>-Gruppe bei 292,9 eV<sup>107</sup> zwei Emissionen bei niedrigeren Bindungsenergien detektieren. Die größere dieser Emissionen liegt bei 286,8 eV, dies entspricht der C1s Bindungsenergie des PEO. Es handelt sich hier vermutlich um PEO Reste, welche sich vor der Analyse noch in der Depositionskammer befanden.

Im LiTFSI Pulver sind ebenfalls C-Adsorbate zu erwarten, da es sich hierbei um eine *ex-situ* Probe handelt. Allerdings lässt sich in diesem Spektrum, nur das der CF<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnende Signal detektieren. Eine Möglichkeit den fehlenden Kohlenstoff zu erklären ist, dass dieser mit flüchtigen Komponenten von der Oberfläche verschwindet. Diese Komponenten entstehen durch die Zerstörung des LiTFSI durch die Einwirkung des Neutralisators.

Diese Messungen bestätigen, dass durch das Verdampfen des LiTFSI Pulvers eine stöchiometrische LiTFSI Dünnschicht abgeschieden wird. Wenn kein Neutralisator zur Messung verwendet wird ist das LiTFSI während der XPS Messungen stabil.



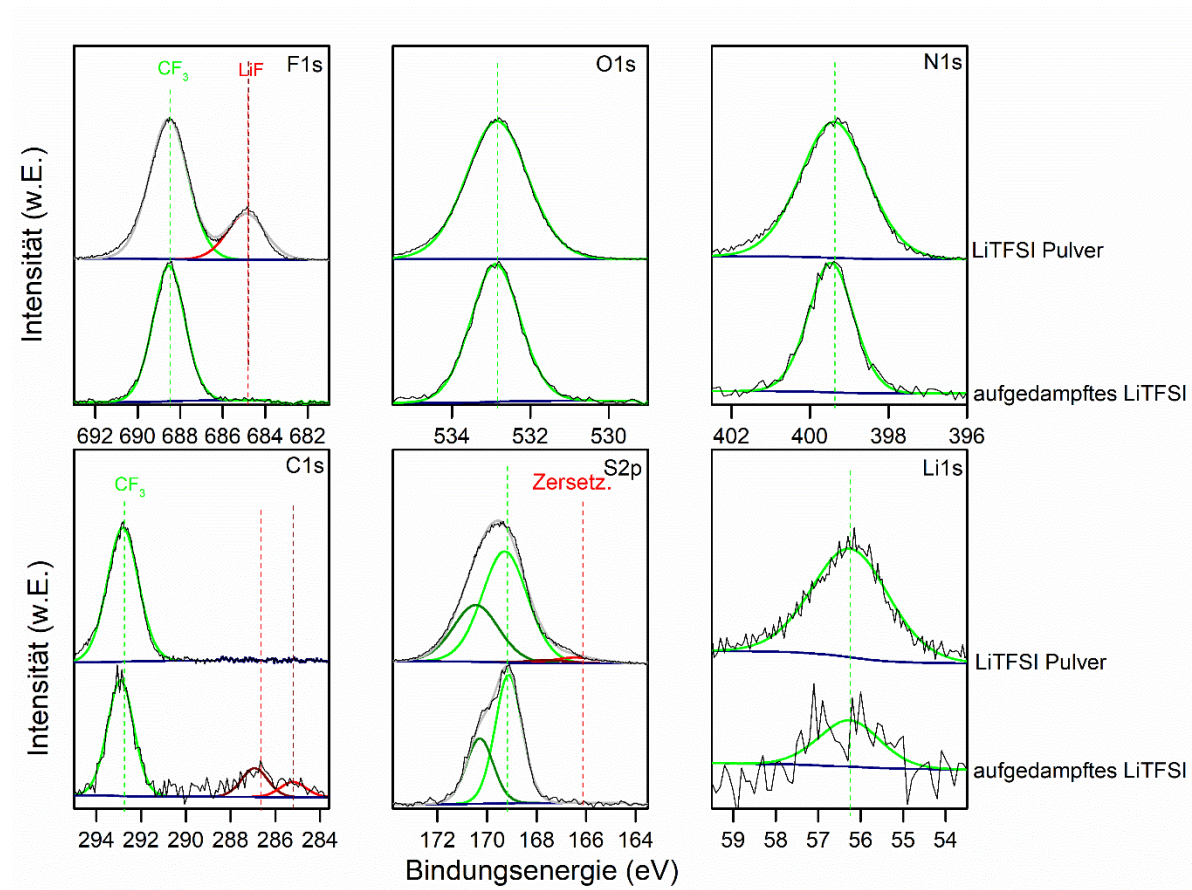


Abbildung 29. Photoemissionsspektren von aufgedampftem LiTFSI im Vergleich zu LiTFSI Pulver. Fitkurven die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt (blau: Untergrund, grün: Emissionen des LiTFSI, rot: Emissionen von Adsorbaten und Zersetzungsprodukten)

Tabelle 7. Elementare Zusammensetzung des LiTFSI Pulvers und der aufgedampften LiTFSI Schicht aus Photoemissionsspektren.

LiTFSI	N1s	C1s	S2p	O1s	F1s
stöchiometrisch	1	2	2	4	6
aufgedampft	1	1,6	1,7	4,0	5,6
Pulver	1	1,6	1,9	4,1	6,1



---

## 5. Methodenentwicklung zur Charakterisierung einzelner Widerstände

---

In diesem Kapitel wird die Charakterisierung der verschiedenen Widerstände mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie in Zellen mit polymeren Kompositkathoden und polymerem Elektrolyt vorgestellt. Um die verschiedenen Widerstände, welche zum Gesamtwiderstand einer Vollzelle beitragen (siehe Abbildung 1), einem Prozess zuzuordnen, werden verschiedene Zelldesigns benötigt.

In den in diesem Kapitel untersuchten Zellen dient Aluminiumfolie mit Kohlenstoffbeschichtung als Stromableiter auf der Kathodenseite.

### 5.1. Detektierbare Widerstände mittels der einzelnen Zelldesigns

#### 5.1.1. Kathodensymmetrische Zellen

Wie schematisch in Abbildung 30 dargestellt, treten in kathodensymmetrischen Zellen alle Grenzflächen auf, welche die Kathodenhalbzelle betreffen. Im Vergleich zur Vollzelle (siehe Abbildung 1) ist hier keine Grenzfläche zur Anode vorhanden.

Wenn an mehreren dieser Grenzflächen signifikante Widerstände auftreten, kommt es wie in 3.4.2 beschrieben zur Überlagerung. Die Grenzflächen zwischen der Kompositkathode und dem Stromableiter bzw. der Polymerelektrolytschicht weisen ähnlich große Flächen auf. Außerdem lässt sich ein möglicher Widerstand für den *charge transfer* zwischen Kathodenaktivmaterial und Katholyt detektieren.

Neben den Widerständen an den Grenzflächen existieren Widerstände für den Transport der Ladungsträger durch die Schichten. Für die  $\text{Li}^+$ -Ionen werden sowohl Widerstände in der Polymerelektrolytschicht als auch in der Kompositkathode detektiert. Für die Elektronen existiert ebenfalls ein Widerstand in der Kompositkathode.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten kathodensymmetrische Zellen mit LFP im Ausgangszustand und mit chemisch delithiertem LFP als Kathodenaktivmaterial aufgebaut werden. Aus der Literatur ist der Aufbau kathodensymmetrischer Zellen aus elektrochemisch geladenen Kathoden mit einem definierten SOC bekannt.<sup>110, 111</sup> Diese werden durch das Auseinanderbauen chemisch geladener Vollzellen mit flüssigem Elektrolyten erhalten. Dies war in der vorliegenden Arbeit nicht möglich, da die Schichten des verwendeten Systems mit Polymerelektrolyt stark aneinanderhaften.

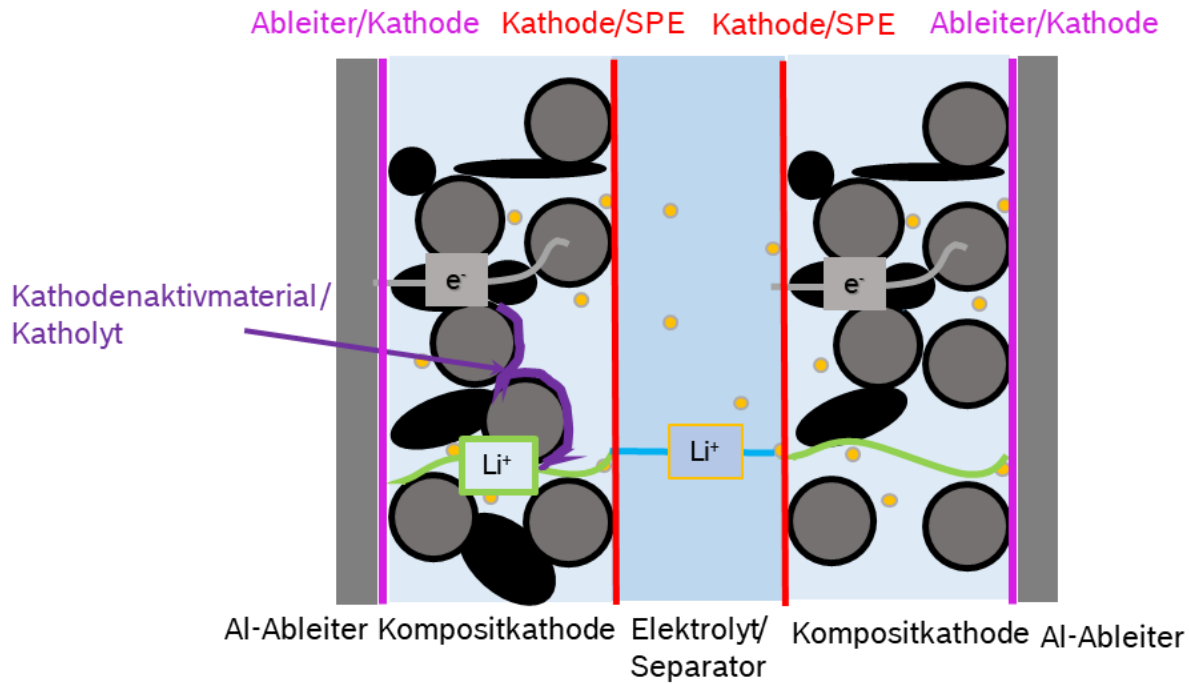
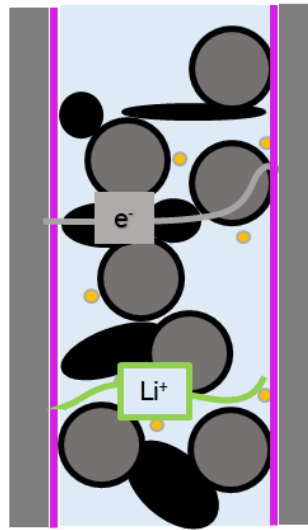


Abbildung 30. Schematische Darstellung einer kathodensymmetrischen Zelle.

### 5.1.2. Zellen mit ionisch blockierenden Elektroden

Um die elektronischen Widerstände zu charakterisieren, lassen sich Zellen mit ionisch blockierende Elektroden aufbauen (Abbildung 31). Eine solche Zelle besteht aus einer Kompositkathode, welche von zwei Aluminiumfolien umschlossen ist. Die Aluminiumfolien dienen in dieser Zelle als Ionen blockierende Elektroden. Hier lässt sich neben dem Grenzflächenwiderstand zwischen Kompositkathode und Stromableiter der Widerstand der Elektronen und der Ionen durch die Kathode bestimmen.

Ableiter/Kathode    Ableiter/Kathode



Ableiter    Kompositkathode    Ableiter

Abbildung 31. Schematische Darstellung einer Zelle mit ionisch blockierenden Elektroden.

## 5.2. Zuordnung der Vollzellwiderstände mittels symmetrischer Zellen

Zur Überprüfung ob sich mittels der kathoden-und anodensymmetrischen Zellen die Impedanz der Vollzelle abbilden lässt und um eine Zuordnung im Vollzellspektrum treffen zu können, werden die Vollzellspektren mit Spektren verglichen, welche an verschiedenen Zelldesigns gemessen wurden.

Die gesamte Impedanz einer Vollzelle setzt sich aus den Impedanzen der beiden Halbzellen zusammen und lässt sich folgendermaßen beschreiben.

$$Z(\omega) = Z_{Kathodenhalbzelle}(\omega) + Z_{Anodenhalbzelle}(\omega) \quad (20)$$

Der Widerstand einer Halbzelle besteht hierbei sowohl aus den Widerständen innerhalb und am Rand der Elektroden als auch aus dem halben Elektrolytwiderstand der Zelle. Aufgrund der in 3.4.2 erläuterten Ursachen, tritt im Vollzellspektrum eine Überlagerung der Impedanzen der beiden Elektroden auf. Durch den Aufbau von symmetrischen Zellen kann das Spektrum einer Vollzelle in die Spektren der einzelnen Elektroden zerlegt werden, sofern die Elektroden sich nicht gegenseitig beeinflussen.

Die Gesamtimpedanz einer kathodensymmetrischen Zelle ist mit Formel (21) beschreibbar.<sup>29</sup> Dies gilt analog auch für anodensymmetrische Zellen.

$$Z(\omega) = 2 Z_{Kathodenhalbzelle}(\omega) \quad (21)$$

---

Die Impedanz der Kathodenhalbzelle ist die Hälfte der Impedanz einer kathodensymmetrischen Zelle. Daher wird für einen Vergleich der Spektren der symmetrischen Zellen mit Vollzellspektren, die Impedanz der symmetrischen Zellen halbiert. In Abbildung 32 ist das Spektrum einer Vollzelle und die Spektren der symmetrischen Zellen aus entweder zwei Kathoden oder zwei Anoden dargestellt.

Im Nyquistplot (Abbildung 32 oben) ist erkennbar, dass sich die Grenzflächenwiderstände der symmetrischen Zellen, im Frequenzbereich von 100 Hz-100 kHz, addieren. In Abbildung 32 unten ist der Imaginärteil der Impedanz über der Frequenz aufgetragen. Hier wird deutlich, dass die Grenzflächenprozesse in beiden Halbzellen nahezu die gleiche Zeitkonstante aufweisen. In diesem Beispiel liegt die charakteristische Frequenz für die Prozesse an Anode und Kathode bei 7000 Hz. Im niederfrequenten Bereich ( $<100$  Hz) ist das Vollzellspektrum durch die Kathode geprägt.

In Vollzellspektren überlagern die Grenzflächenprozesse der beiden Elektrodenhalbzellen stark aufgrund der gleichen Zeitkonstante, weshalb es nicht möglich ist diese Spektren mit Hilfe von einem Ersatzschaltbild bestehend aus zwei in Reihe geschalteten R-CPE Gliedern zu beschreiben.



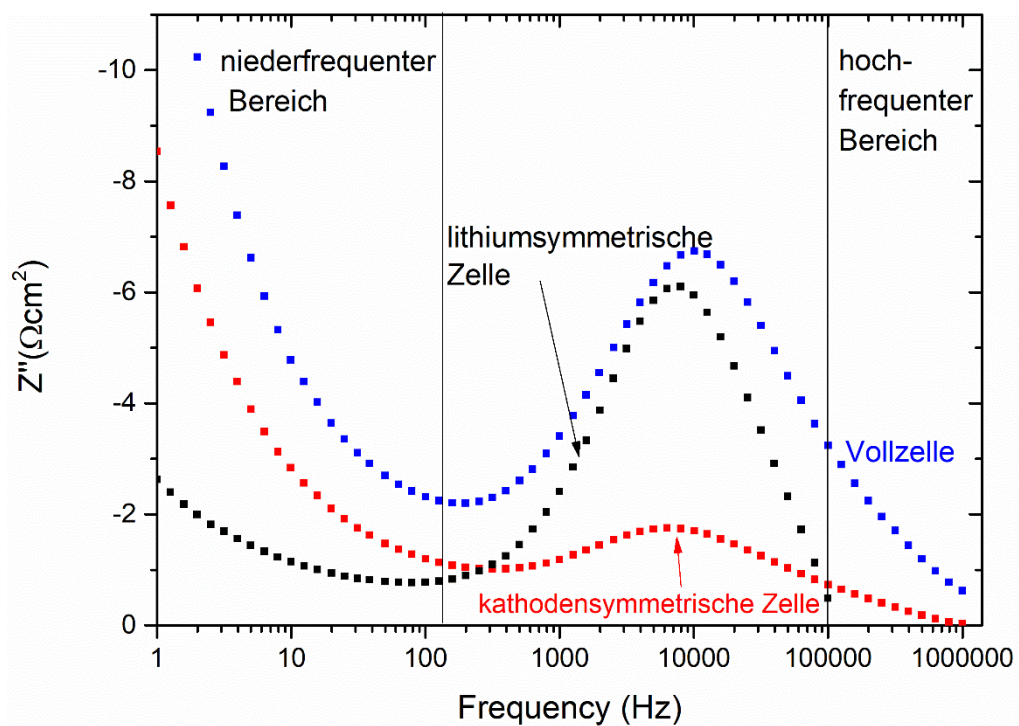
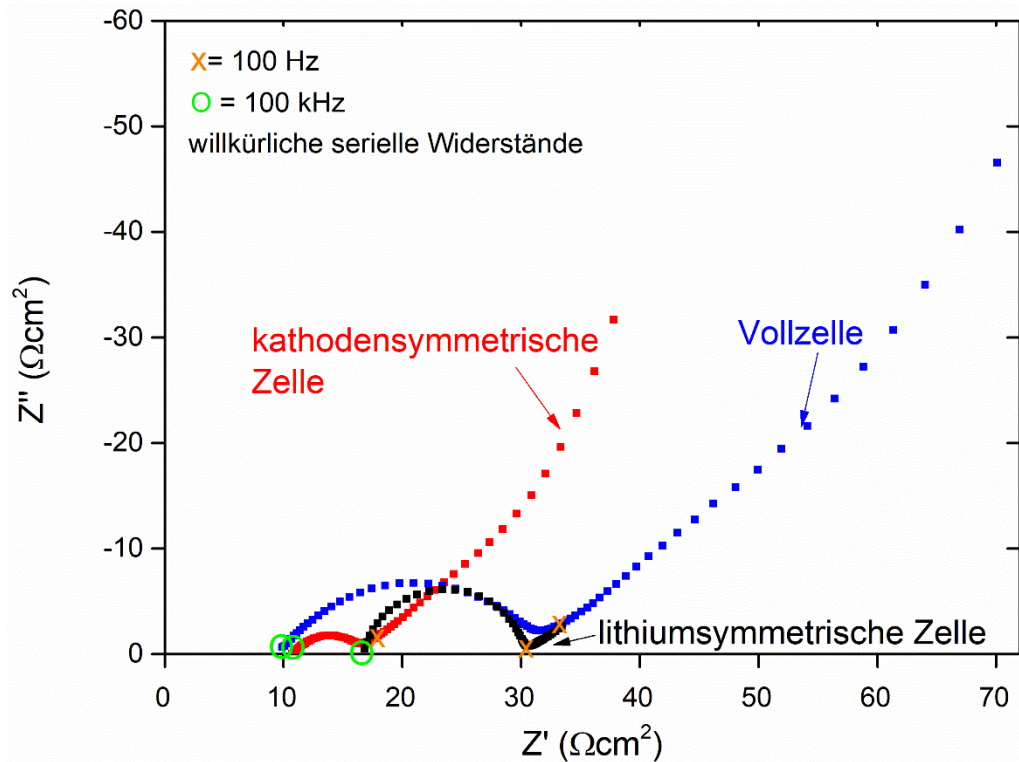


Abbildung 32. Nyquistplot (oben) und Bodeplot (unten) einer Vollzelle und vergleichbaren lithium- und kathodensymmetrischen Zellen. Die Impedanz der symmetrischen Zellen wurde, aufgrund der symmetrischen Anordnung, durch 2 geteilt. Die Verschiebung auf der x-Achse des Nyquistplots wurde zur besseren Visualisierung gewählt.

In Abbildung 33 sind die Ersatzschaltbilder, welche in dieser Arbeit zum Fitten von kathodensymmetrischen Zellen (rot hinterlegt) und lithiumsymmetrischen Zellen (schwarz hinterlegt) verwendet werden, aneinander gereiht. Um zu überprüfen ob das Vollzellspektrum der Addition der Halbzellspektren entspricht, wurde das Vollzellspektrum mit den Werten der symmetrischen Zellen simuliert. Die Fitparameter der beiden Halbzellen, welche aus Spektren der symmetrischen Zellen erhalten wurden, sind in Tabelle 8 (links) aufgelistet. Diese Werte sind jeweils auf die aktive Fläche einer Elektrode normiert. Das durch Addition dieser Werte simulierte Spektrum ist in Abbildung 34 (rot) dargestellt. Das simulierte Spektrum weicht bei sehr geringen und sehr hohen Frequenzen geringfügig vom gemessenen Spektrum ab. Allerdings zeigt sich, dass das Vollzellspektrum nahezu einer Addition der Halbzellspektren entspricht. Daher ist der Aufbau von symmetrischen Zellen eine Möglichkeit die Grenzflächenprozesse, welche an den einzelnen Elektroden einer Vollzelle auftreten, separat voneinander zu charakterisieren.

Bei einem Vollzellfit mit den aus den symmetrischen Zellen gewonnenen Parametern als Startparametern, wird die in Abbildung 34 in hellblau dargestellte Fitkurve erhalten. Die zugehörigen Fitwerte sind in Tabelle 8 (rechts) aufgeführt. Die erhaltenen Werte der Grenzflächenwiderstände weichen geringfügig ( $< 0,5 \Omega\text{cm}^2$ ) von den Werten der symmetrischen Zellen ab. Die prozentualen Fehler mit 13 % bis 210 % sind dabei zu hoch. Dies hängt damit zusammen, dass der Fit aufgrund der starken Überlagerung der Grenzflächenprozesse überbestimmt ist. Ohne die aus den symmetrischen Zellen bekannten Startwerte, liefert der Fit eines Vollzellspektrums, mit dem in Abbildung 33 dargestellten Ersatzschaltbild, keine verlässlichen Werte, da nur ein lokales und kein globales Minimum mit dem Fit erzielt wird. Daher ist eine Aussage über die Grenzflächenwiderstände an Kathode und Anode im charakterisierten System nur über den Aufbau symmetrischer Zellen möglich.

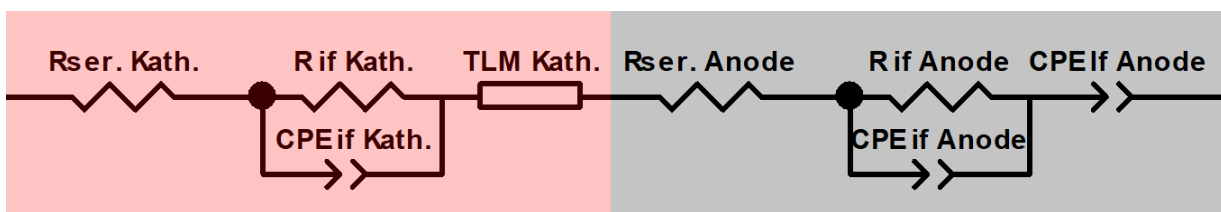


Abbildung 33. Ersatzschaltbild zum Fitten eines Vollzellspektrums mit den Fitparametern aus symmetrischen Zellen.

Das Ersatzschaltbild für kathodensymmetrische Zellen ist in rot hinterlegt. Dieses besteht aus einem seriellen Widerstand ( $R_{\text{ser. Kath.}}$ ), einem den Grenzflächenprozess abbildenden R-CPE Element und einem *Transmission Line Model*. Das Ersatzschaltbild für lithiumsymmetrische Zellen ist in schwarz hinterlegt. Dieses besteht ebenfalls aus einem seriellen Widerstand und einem R-CPE Element für den Grenzflächenprozess. Ein weiteres CPE-Element bildet den niederfrequenten Anteil ab.



Tabelle 8. Werte der Fitparameter, welche aus den Fits von symmetrischen Zellen und einer Vollzelle im Ausgangszustand erhalten werden. Alle angegebenen Werte sind auf die aktive Fläche normiert.

Halbzelle	Fitparameter	Einheit	Werte Fit symmetrische Zellen	Prozentualer Fehler [%]	Werte Vollzellfit	Prozentualer Fehler [%]
Kathode	$R_{\text{seriell}}$	$\Omega\text{cm}^2$	5,65	1,6	9,9	28
	$R_{\text{if}}$	$\Omega\text{cm}^2$	3,75	4	4,2	210
	$\text{CPE} - T_{\text{if}}$	$\text{F}/\text{cm}^2$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	11	$8,5 \cdot 10^{-6}$	61
	$\text{CPE} - p_{\text{if}}$	-	0,81	3,9	1	25
	$R_{\text{ion}}$	$\Omega\text{cm}^2$	0,11	7,2	0,04	180
	$\text{CPE} - T_{\text{tlm}}$	$\text{F}/\text{cm}^2$	$3,45 \cdot 10^{-4}$	0,97	$2,6 \cdot 10^{-4}$	43
	$\text{CPE} - p_{\text{tlm}}$	-	0,57	1,4	0,57	13
	n	-	100	-	100	-
Anode	$R_{\text{seriell}}$	$\Omega\text{cm}^2$	16,43	0,42	-	-
	$R_{\text{if}}$	$\Omega\text{cm}^2$	13,0	1,2	12,7	89
	$\text{CPE} - T_{\text{if}}$	$\text{F}/\text{cm}^2$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	9,3	$4,4 \cdot 10^{-5}$	97
	$\text{CPE} - p_{\text{if}}$	-	0,90	1	0,86	14
	$\text{CPE} - T_{\text{lf}}$	$\text{F}/\text{cm}^2$	0,12	4,5	0,08	73
	$\text{CPE} - p_{\text{lf}}$	-	0,36	6,9	0,21	190

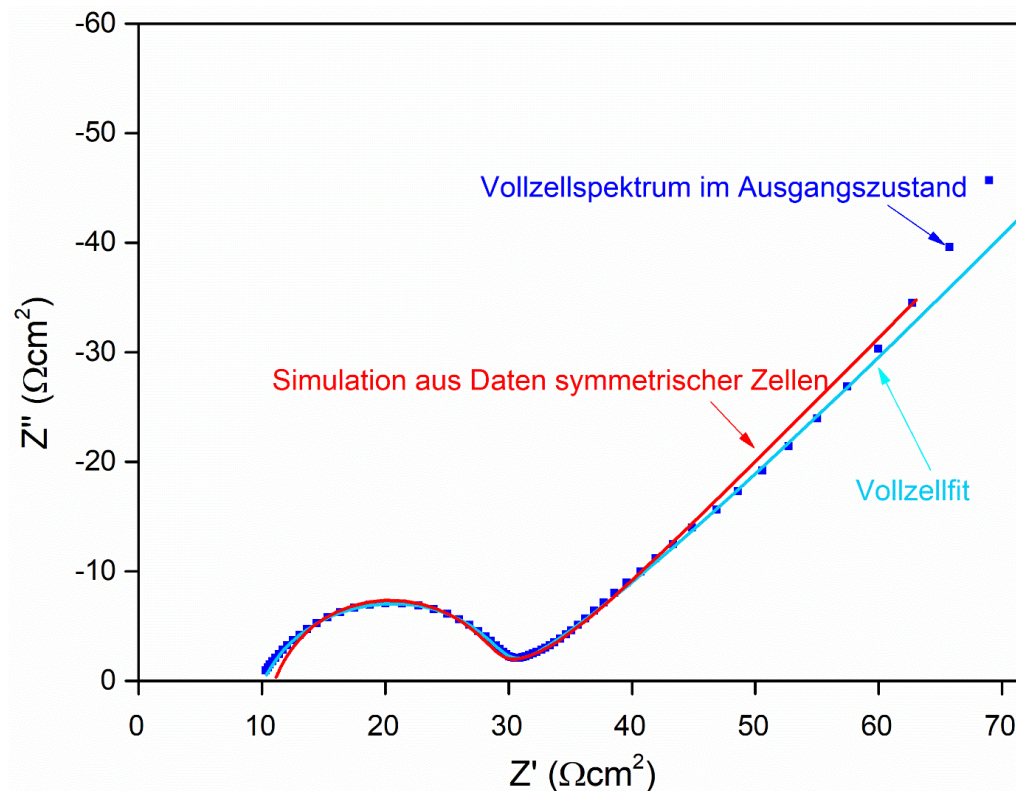


Abbildung 34. Nyquistplot eines Vollzellspektrums im Ausgangszustand (blau). Die Simulations- und Fit-Parameter sind in Tabelle 8 aufgeführt. (Simulation: rot und Vollzellfit: hellblau). Das Spektrum ist auf die geometrische Kathodenfläche normiert.

### 5.3. Zellen mit Referenzelektrode

Zur Charakterisierung von Kathodenspektren bei verschiedenen Ladezuständen wurden Zellen mit Referenzelektrode, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, aufgebaut. Zudem lassen sich mit Hilfe dieser Zellen die Veränderungen im Anodenspektrum bei verschiedenen Ladezuständen bestimmen.

Im folgenden Kapitel werden sowohl Artefakte, welche in Zellen mit Referenzelektrode auftreten können und die Vermeidung derer, als auch die Stabilität der Referenzelektroden vorgestellt. Die die mittels Referenzelektroden erhaltenen Halbzellspektren im Ausgangszustand werden mit denen symmetrischer Zellen verglichen.

---

### 5.3.1. Artefakte und Stabilität der Referenzelektroden

Nach dem, in 3.2 beschriebenen Lithiierungsprozess für die Referenzelektrode in einer Vollzelle oder einer kathodensymmetrischen Zelle, wurden Spektren der einzelnen Elektroden aufgenommen. Aufgrund von geometrischer und elektrochemischer Asymmetrie der Zellen können Artefakte in den Spektren auftreten.<sup>72, 112</sup> Die Maximalfrequenz der Impedanzmessung beträgt 100 kHz, da oberhalb dieser Frequenz die Eigenimpedanz der Referenzelektrode die Spektren verfälscht (siehe Abbildung 35, rot). Diese Frequenzbegrenzung stellt jedoch kein Problem dar, da die relevanten Informationen der analysierten Spektren erst bei Frequenzen unterhalb 100 kHz auftreten.

Aufgrund der geringen räumlichen Distanz zwischen den Elektroden können die Halbzellspektren durch einen Einfluss der jeweils anderen Elektrode verfälscht werden. Geometrische Asymmetrie, welche durch einen Versatz zwischen den beiden äußeren Elektroden entstehen kann, sorgt für inhomogene Stromdichten im Elektrolyten im Randbereich der Zelle. Durch die Verwendung von Elektroden einer größeren Fläche durch einen sorgfältigen Zellbau wird dieser Einfluss minimiert. Elektrochemische Asymmetrie ist in Vollzellen nicht vermeidbar, da Anode und Kathode unterschiedlich ausgeprägte Polarisationswiderstände und Kinetiken in den jeweiligen Frequenzbereichen aufweisen. Diese führen ebenfalls zu frequenzabhängigen Inhomogenitäten in der Stromdichteverteilung.<sup>72, 112</sup> Durch die Verwendung von verhältnismäßig dicken Elektrolytschichten wird dieser Einfluss minimiert.

Aufgrund dieser Asymmetrien können Artefakte auftreten. Diese Artefakte äußern sich häufig als induktive Schleifen, wie in Abbildung 35 im grünen Spektrum erkennbar. Diese induktiven Schleifen treten im Allgemeinen im Frequenzbereich von 50 Hz bis 10 kHz auf und überlagern somit mit den Impedanzen der Grenzflächenprozesse in der Kompositkathode. Spektren mit Artefakten wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Charakterisierung der Grenzflächenprozesse verwendet.

Artefakte sind nicht immer so deutlich zu erkennen, wie in Abbildung 35 dargestellt. Um auszuschließen, dass das Kathodenspektrum durch die elektrochemischen Asymmetrien in Vollzellen verfälscht wird, wurden die Kathodenspektren aus Vollzellen mit Referenzelektrode mit denen kathodensymmetrischer Zellen mit Referenzelektrode verglichen. Da kein Unterschied festgestellt wurde, kann ein Einfluss der Anode auf das Kathodenspektrum im Ausgangszustand ausgeschlossen werden.

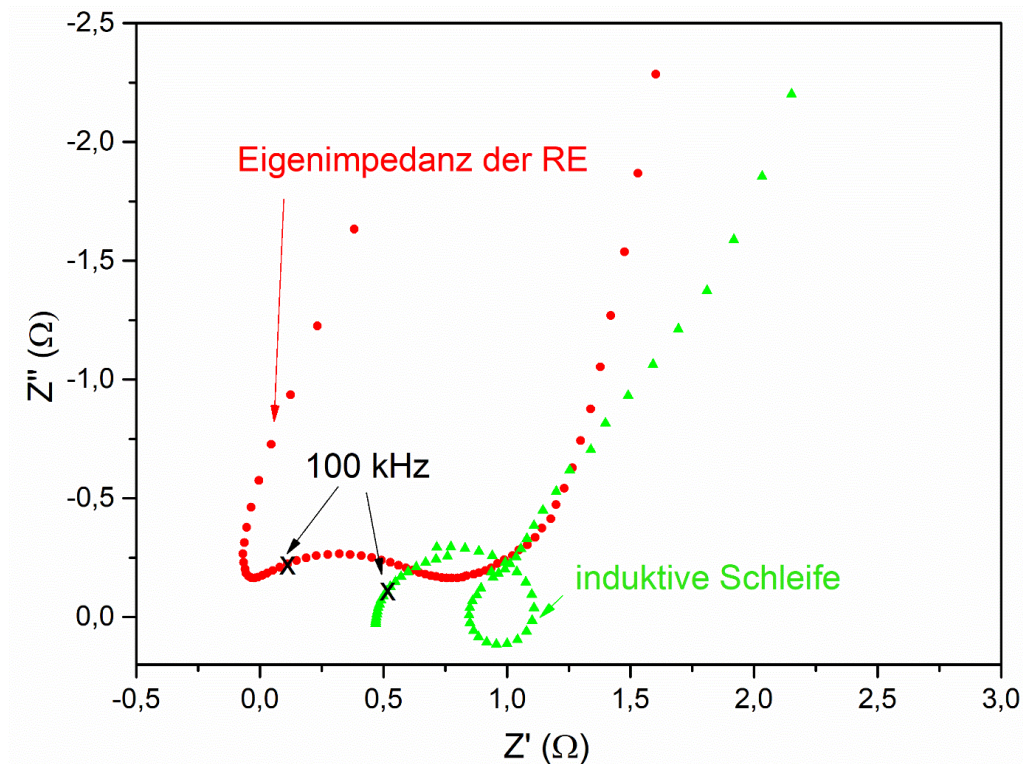


Abbildung 35. Kathodenspektren aus Zellen mit Referenzelektrode. Es sind charakteristische Artefakte abgebildet.

Die Stabilität der Referenzelektrode variiert stark von Zelle zu Zelle. Jedoch konnten einige Tendenzen festgestellt werden. Wird die Lithiierung von beiden Elektroden durchgeführt, verbessert sich die Stabilität der Referenzelektrode im Vergleich zur Lithiierung von nur einer der Elektroden. Kann die Lithiierung nur von einer Elektrode durchgeführt werden, ist ein gleichmäßiges Anwachsen der Lithiumschicht auf dem Draht unwahrscheinlicher. Wenn in die Zelle ein relativ hoher Feuchteanteil über den Herstellungsprozess eingebracht wird, reagiert dieser mit dem an der Referenzelektrode abgeschiedenen Lithium. Daher muss der Feuchtegehalt in den Zellen sehr gering sein um eine stabile Referenzelektrode zu erhalten. Zum Beispiel konnten in kathodensymmetrischen Zellen mit lösungsmittelprozessierten Elektroden keine stabile Referenzelektrode erreicht werden. Unter Einsatz von trocken prozessierten Kathoden trat dieses Problem nicht auf.

Die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierte Vollzelle mit der stabilsten Referenzelektrode wurde 14 Tage betrieben. In dieser Zeit durchlief die Zelle insgesamt 6 Zyklen (2 x C/20, 2 x C/10 und 2 x C/5).

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse, welche aus Zellen mit Referenzelektrode erhalten wurden, wurden in Zellen mit stabilen Referenzelektroden gemessen.

---

### 5.3.2. Vergleich der Spektren mit denen symmetrischer Zellen

Der Vergleich der Halbzellspektren, welche aus Vollzellen mit Referenzelektrode erhalten wurden, mit Spektren, welche aus symmetrischen Zellen erhalten wurden (siehe Abbildung 30), erfolgt anhand der Messdaten, welche in Abbildung 36 dargestellt sind.

Das frequenzabhängige Verhalten der Impedanzen, welche mit Referenzelektrode gemessen wurden ist vergleichbar mit dem der jeweiligen symmetrischen Zellen. Jedoch unterscheiden sich die geometrischen Grenzflächenwiderstände, erkennbar an der abweichenden Größe der Halbkreise im Nyquist Plot (Abbildung 36 oben). Der erhöhte Widerstand an der Grenzfläche zwischen SPE und Lithium in der Zelle mit Referenzelektrode ist dadurch begründet, dass diese Zelle im Trockenraum aufgebaut wurde. Im Vergleich zur Glovebox, in welcher die symmetrischen Zellen aufgebaut wurden, herrscht im Trockenraum ein um einen Faktor  $10^4$  erhöhter  $H_2O$  Gehalt.  $H_2O$  reagiert mit der Lithiumoberfläche wobei  $Li_2O$  und  $LiOH$  entstehen. Diese beiden Reaktionsprodukte rufen einen höheren Widerstand an der Grenzfläche hervor.<sup>113</sup>

Der Grenzflächenwiderstand im Kathodenspektrum ist der Grenzfläche zwischen Kompositkathode und SPE zuzuordnen (siehe Kapitel 6.1.2). Dieser Grenzflächenwiderstand ist geringer für Zellen mit Referenzelektrode, was auf einen verbesserten mechanischen Kontakt zurückzuführen ist. Der Aufbauprozess von Zellen mit Referenzelektrode (siehe 3.2) unterscheidet sich von dem der anderen Zellen. Die Kathode und eine SPE-Schicht werden separat miteinander gepresst, bevor die komplette Zelle noch einmal gepresst wird. Durch diesen doppelten Pressprozess wird die Anbindung der beiden Schichten so verbessert, dass der Widerstand sinkt.

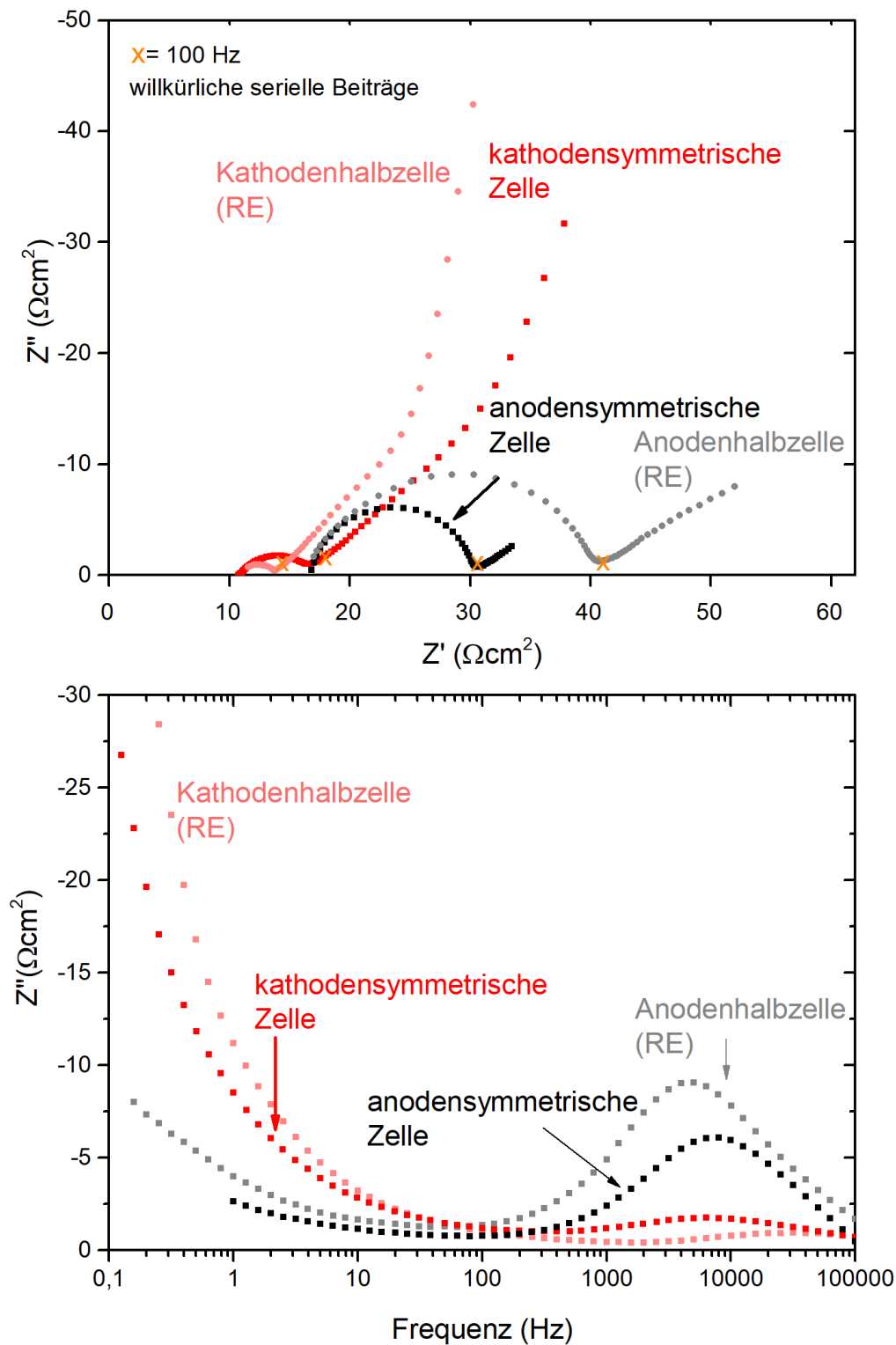


Abbildung 36. Nyquistplot (oben) und Bodeplot (unten) von Halbzellspektren welche aus symmetrischen Zellen und aus einer Vollzelle mit Referenzelektrode gewonnen wurden. Zur Darstellung der Kathodenhalbzelle wurde das in der kathodensymmetrischen Zelle gemessene Spektrum durch 2 geteilt. Die Verschiebung auf der x-Achse des Nyquistplots wurde zur besseren Visualisierung gewählt. Die Spektren in Nyquistplot sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

---

## 6. Charakterisierung und Optimierung der Widerstände

---

In diesem Kapitel ist die Anwendung der im vorherigen Kapitel vorgestellten Zelldesigns zur Charakterisierung der verschiedenen Grenzflächenwiderstände mittels EIS in Zellen mit Polymer-Kompositkathoden beschrieben. Die analytischen Methoden REM/EDX und XPS werden eingesetzt um weitere Erkenntnisse über die Kompositkathoden zu erhalten.

Aufgrund der erlangten Erkenntnisse wurde eine Optimierung des Aufbaus und der Prozessierung einer Zelle durchgeführt, welche zu einer Minimierung des Zellwiderstandes führt.

### 6.1. Charakterisierung der Widerstände zu den kathodenbenachbarten Schichten

#### 6.1.1. Widerstand zwischen Kompositkathode und Aluminium Stromableiter

##### Charakterisierung mittels EIS

Die Grenzfläche zwischen der Kompositkathode und dem Stromableiter wird anhand einer Zelle mit ionisch blockierenden Elektroden charakterisiert (Abbildung 31).

In Abbildung 37 ist das Impedanzspektrum einer solchen Zelle mit einer Kompositkathode mit 50,2 Gew.-% LFP und unbeschichteten Aluminiumfolien als Elektroden dargestellt. Der serielle, ohmsche Beitrag beschreibt eine Parallelschaltung aus ionischem und elektronischem Widerstand in der Kathode. Der Grenzflächenwiderstand wird dem rein elektronischen Widerstand an der Grenzfläche zwischen der Kathode und den Stromableitern zugeordnet. Dieser steigt von anfänglich  $26 \Omega\text{cm}^2$  nach einer Auslagerung über 12 h bei  $80^\circ\text{C}$  um  $15 \Omega\text{cm}^2$  an.



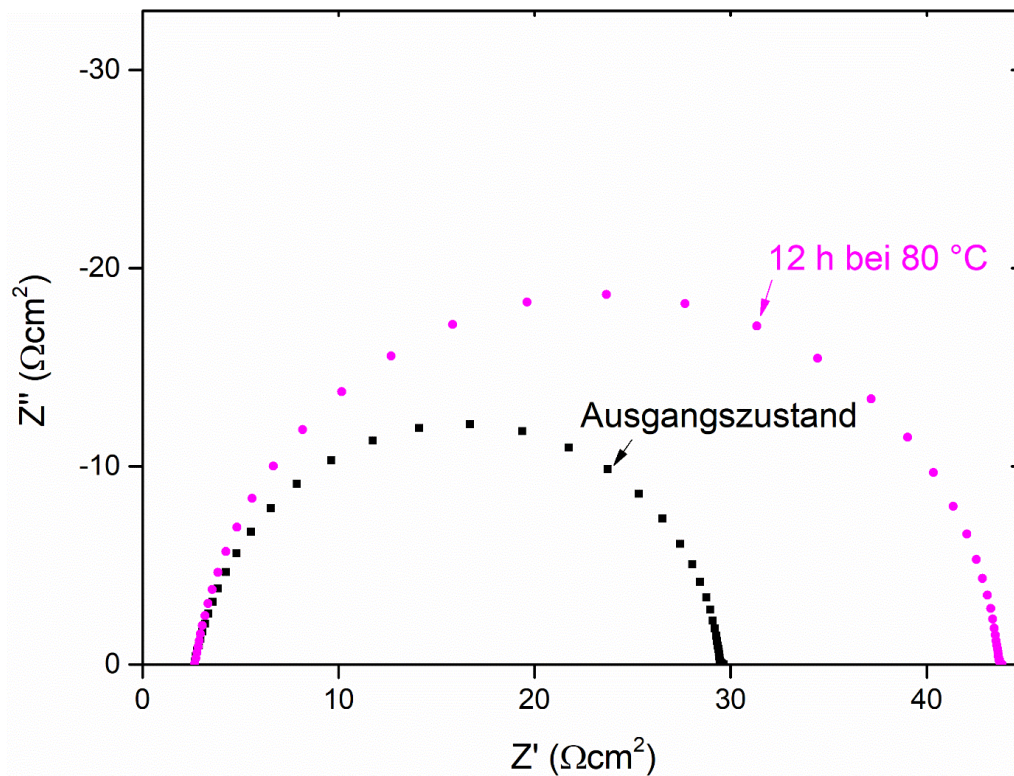


Abbildung 37. Nyquistplot einer blockierenden Zelle mit einer Kompositkathode (50, 2 Gew.-% LFP) zwischen unbeschichteter Aluminiumfolie als Elektroden nach dem Aufbau und nach 12 h bei 80 °C. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

Um diesen Widerstand zu reduzieren wurde statt der unbeschichteten Aluminiumfolie eine Aluminiumfolie mit einer 3  $\mu\text{m}$  dicken, elektrisch leitfähigen Kohlenstoffschicht (SDX<sup>TM</sup>, Showa Denko K. K.) verwendet. In Abbildung 38 ist das Impedanzspektrum einer ionisch blockierenden Zelle mit C-beschichteter Aluminiumfolie als Elektroden und einer Kompositkathode mit 50,2 Gew.-% LFP dargestellt. Hier beträgt der Grenzflächenwiderstand  $(15 \pm 1) \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  und ist somit drei Größenordnungen kleiner als bei der Zelle mit unbeschichteten Al-Folien. Der Grenzflächenwiderstand bleibt auch bei einer Auslagerung von 48 Stunden bei 80 °C unverändert, der serielle Beitrag sinkt hingegen etwas. Dieser serielle Widerstand ist mit  $0,19 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ebenfalls deutlich geringer als in der Zelle mit unbeschichteter Al-Folien ( $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

Aufgrund eines perkolierenden Netzwerkes aus Leitkohlenstoff in der Kompositkathode sind die Aluminium-Elektroden elektronisch miteinander verbunden.<sup>31</sup> Folglich ist der elektronische Widerstand der Kompositkathode sehr gering. Der elektronische Widerstand der Kompositkathode ist generell unabhängig von den benachbarten Elektroden. Der erhöhte serielle Widerstand in der Zelle mit unbeschichteter Al-Folien ist daher vermutlich mit einer geringeren reellen Kontaktfläche und einer folglich geringeren Durchtrittsfläche der Kathode zu erklären.<sup>114</sup> Der serielle Widerstand in der analysierten Zelle mit unbeschichteter Aluminiumfolie ist um einen Faktor von 15,7 größer, als der Widerstand der Zelle mit C-beschichteter Aluminiumfolie, in welcher von einem flächigen Kontakt an der Grenzfläche



ausgegangen wird. Daher ist die Durchtrittsfläche in dieser Zelle mit unbeschichteter Aluminiumfolie maximal 6,4 % der Zellfläche.

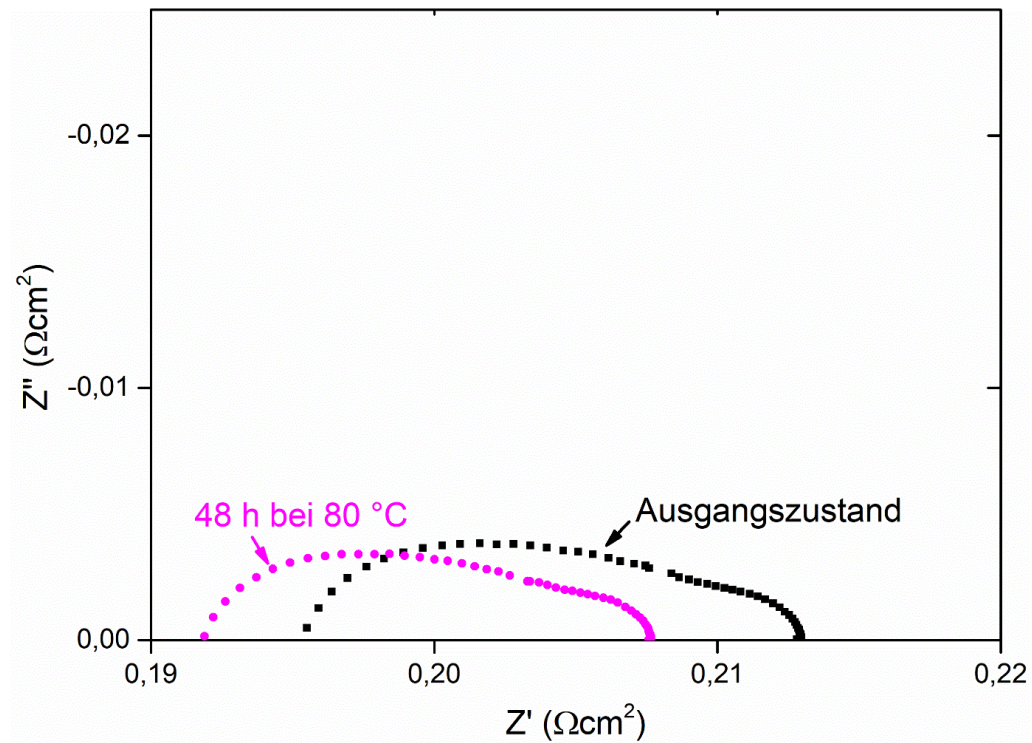


Abbildung 38. Nyquistplot einer blockierenden Zelle mit einer Kompositkathode (50, 2 Gew.-% LFP) zwischen unbeschichteter Aluminiumfolie als Elektroden nach dem Aufbau und nach 48 h bei 80 °C. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

Der hohe elektronische Grenzflächenwiderstand zum unbeschichteten Aluminium ( $26 \Omega\text{cm}^2$ ) ist auf die Grenzfläche zwischen Stromableiter und elektronischem Leitnetzwerk der Kathode zurückzuführen. Dieses Netzwerk besteht aus Leitruß und den kohlenstoffbeschichteten LFP Partikeln. Ein schlechter Kontakt zwischen den Materialien ist verantwortlich für den hohen Widerstand. Es ist jedoch nicht bekannt, dass die Grenzfläche zwischen Kohlenstoff und Aluminium einen schlechten elektronischen Kontakt aufweist. Ebenfalls zeigen die Ergebnisse mit C-beschichtetem Aluminium, dass ein guter Kontakt der Materialien möglich ist. Daher kann von einem unzureichenden mechanischen Kontakt zwischen der Aluminiumfolie und dem Leitnetzwerk der Kathode ausgegangen werden.<sup>115</sup>

## Charakterisierung der Kompositkathoden mittels REM/EDX

Zur Charakterisierung der Struktur der Kathoden und der Grenzfläche zwischen Kompositkathode und Al-Stromableiter wurden REM-EDX Analysen durchgeführt.

Mittels FIB wurde eine Lamelle aus einer Kompositkathode im Ausgangszustand, welche 33,6 Gew.-% LFP enthält, präpariert. In Abbildung 39 sind Sekundärelektronenbilder der äußeren  $\mu\text{m}$  der Kathode dargestellt. In einer Schicht der Dicke von ca.  $0,5 \mu\text{m}$  von der Oberfläche der Kathode sind keine LFP Partikel zu erkennen. Außerdem sind größere Strukturen im Komposit erkennenbar, welche auf eine Inhomogenität hinweisen.

Um die Bereiche den einzelnen Komponenten zuzuordnen, wurden an dem, in Abbildung 39 rechts dargestellten Bildausschnitt eine EDX Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung 81 dargestellt. Die Elemente Fe, P und O wurden in den Partikeln nachgewiesen, diese entsprechen LFP. In den Regionen ohne Partikel lässt sich deutlich Kohlenstoff nachweisen. Hier kann es sich um PEO oder Leitruß handeln. Da in diesen Regionen auch eine Anreicherung von Schwefel und Fluor zu erkennen ist, liegt hier vorrangig PEO mit dem gelösten Leitsalz LiTFSI vor.

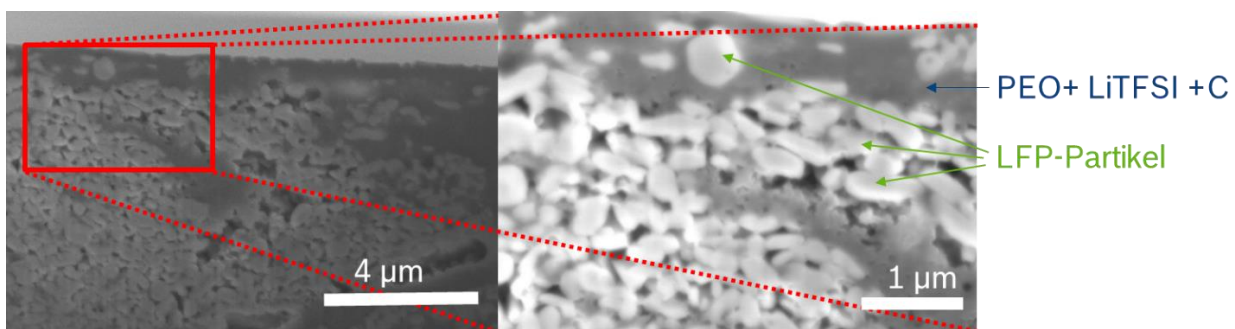


Abbildung 39. Sekundärelektronenbilder des Randbereichs einer Kompositkathode mit 33,6 Gew.-% LFP im Ausgangszustand in zwei Vergrößerungen. Die zu erkennenden Poren sind auf die Instabilität des PEO im Elektronenstrahl zurückzuführen.

In Abbildung 40 ist ein FIB-Schnitt der Grenzfläche zwischen einer Kompositkathode mit 50,2 Gew.-% LFP und einer C-beschichteten Aluminiumfolie dargestellt. An der Grenzfläche zwischen Kompositkathode und Aluminium sind auch in dieser Kathode größere Bereiche vorhanden, welche keine LFP Partikel enthalten. In dem Bereich von  $1 \mu\text{m}$  an der Grenzfläche zum Aluminium lassen sich vergleichbar zur Kathode im Ausgangszustand (siehe Abbildung 39) auch in dieser Kathode keine LFP-Partikel detektieren (siehe Abbildung 40). Allerdings ist in dieser Probe eine etwa  $1 \mu\text{m}$  dicke partikuläre Schicht an der Oberfläche der Aluminiumfolie zu erkennen. Diese ist in ihrer Dicke ungleichmäßig, und steht im Kontakt mit den benachbarten LFP Partikeln (Abbildung 40). Durch ein EDX-Mapping (siehe Anhang, Abbildung 82) wurde

nachgewiesen, dass diese, in Abbildung 40 erkennbare Schicht an der Grenzfläche zwischen Kompositkathode und Al-Folie aus Kohlenstoff besteht. Folglich handelt es sich hierbei um die C-Beschichtung der Al-Folie.

Durch die Verwendung der C-beschichteten Aluminiumfolie bildet sich folglich ein besseres elektronisches Leitnetzwerk aus. Dies ist im Einklang mit der mittels EIS beobachteten Verringerung des Grenzflächenwiderstandes.

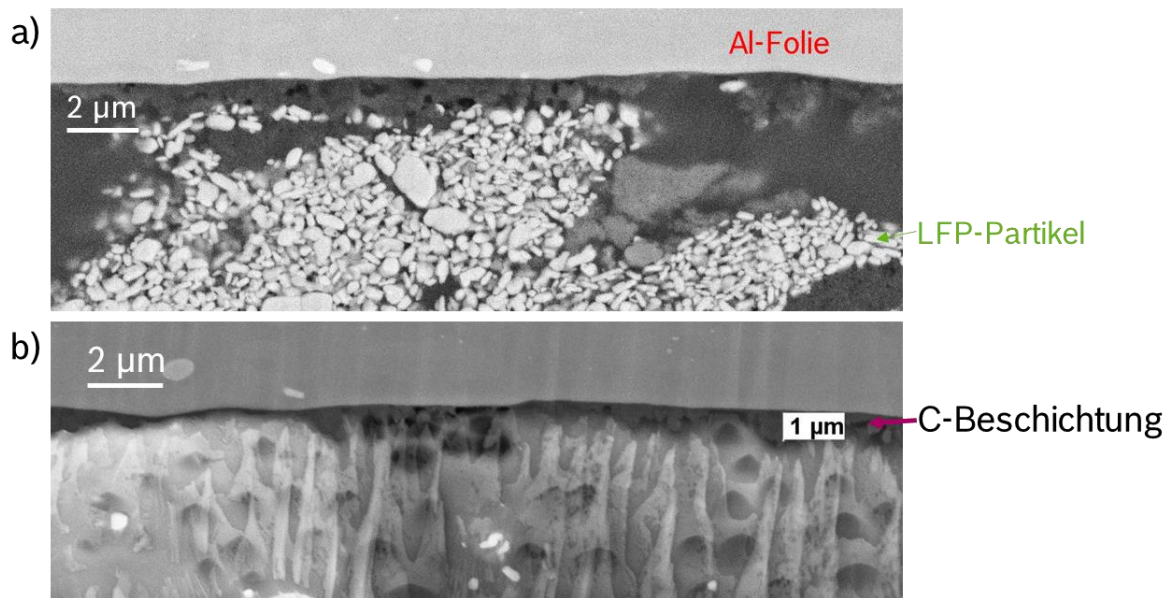


Abbildung 40. Rückstreuelektronenaufnahme (a) und Sekundärelektronenaufnahme (b) der Grenzfläche Kompositkathode/ Aluminiumstromableiter. Die Kohlenstoffbeschichtung auf dem Aluminium ist im Sekundärelektronenbild deutlich zu erkennen (dunkel). Diese ist inhomogen und weist im Mittel eine Dicke von ca. 1 µm auf. Die Kohlenstoffbeschichtung ist auch in a) zu erkennen und steht in Kontakt zu den hier deutlich erkennbaren LFP Partikeln.

### Charakterisierung mittels XPS

Zur Charakterisierung der Kathodenoberflächen und der Veränderung dieser durch den Herstellprozess der Kathoden, wurden XPS Messungen durchgeführt. Ebenfalls wurden Aluminiumfolien, welche aus gealterten Zellen abgetrennt wurden und die zuvor mit diesen Folien in Kontakt stehenden Kathodenoberflächen analysiert.

Die Oberfläche einer kalandrierten Kompositkathode (66,8 Gew.-% LFP) wurde mittels XPS charakterisiert. Zur Untersuchung, ob sich die Oberfläche vom Inneren der Kathode unterscheidet, wurde die Oberfläche mittels eines Skalpell abgetragen und die darunterliegende Schicht charakterisiert. Des Weiteren wurde die Auswirkung des Kalandrierprozesses auf das Kathodenkomposit durch die Charakterisierung der Oberfläche eines gepressten Kathodenpellets der gleichen Zusammensetzung, vor dem Kalandrierprozess untersucht.

---

In Abbildung 41 sind die S2p, C1s und O1s Spektren dieser drei Oberflächen dargestellt. Zum Vergleich sind Referenzspektren des reinen LFP Pulvers und einer PEO-LiTFSI Schicht dargestellt. In der C1s Region lassen sich Signale aller in der Kompositkathode vorhandenen Komponenten detektieren. Diese Komponenten sind LFP, PEO, LiTFSI und Leitruß. Mittels der O1s und C1s Spektren werden Informationen über die Verteilungen der Komponenten erhalten.

Die beiden Hauptsignale im C1s Spektrum bei 284,5 eV und 286,6 eV können anhand der ebenfalls dargestellten Referenzspektren zugeordnet werden. Das Signal bei 284,5 eV entspricht der C-Beschichtung des LFP und dem Leitruß.<sup>98</sup> Ebenfalls lässt sich bei dieser Bindungsenergie ein Kohlenstoffadsorbat detektieren, welche auf den Kontakt mit der Atmosphäre zurückgeführt werden kann. Da es sich bei den Kompositkathoden um *ex-situ* Proben handelt, wird dieser Beitrag auf allen Oberflächen erwartet. Im Spektrum der PEO-LiTFSI Schicht ist diese zusätzliche Kohlenstoffemission bei 284,8 eV zu erkennen. Diese Emission ist vergleichsweise hoch und wird für reines PEO Pulver nicht beobachtet, weshalb diese auf den Präparationsprozess der PEO-LiTFSI-Schicht zurückzuführen ist. Das C-O-C im PEO weist ein Signal bei 286,6 eV auf.<sup>116</sup> Bei 292,9 eV ist das Signal der CF<sub>3</sub> Gruppe des LiTFSI zu erkennen.<sup>109</sup> Im C1s Spektrum des LFP-Pulvers wird neben dem Signal der Kohlenstoffbeschichtung eine deutlich kleinere Emission bei 286,2 eV detektiert. Diese, auch von anderen für C-beschichtetes LFP detektierte Komponente, resultiert vermutlich aus dem Beschichtungsprozess des kommerziellen C-beschichteten LFP. Bei diesem Prozess wird ein organischer *Precursor* eingesetzt.<sup>100</sup>

In den C1s Spektren der Kompositkathoden wird eine Emission bei 288 eV detektiert. Diese wird einer C=O-Gruppe zugeordnet und lässt sich möglicherweise auf eine oxidierte Komponente des Leitrußes oder auf ein Zersetzungsprodukt des PEO zurückführen. In den Referenzspektren des LFP und der PEO-LiTFSI Schicht wird diese Komponente nicht detektiert.

Im O1s Spektrum tritt die dem LFP zuzuordnende Hauptemission bei 531,4 eV auf.<sup>98</sup> Das Verhältnis dieser Hauptemission und der für das reine LFP beobachtete Nebenemission bei 533,2 eV, wird zum Fitten der Kompositkathoden konstant gehalten. Die Nebenemission überlagert stark mit der O1s Emission des PEO und der Emission der C=O-Gruppe. Diese Emissionen liegen beide bei 532,9 eV und sind daher nicht trennbar. Die O1s Emission des LiTFSI liegt bei 532,1 eV.<sup>109</sup> Da der Anteil an LiTFSI in den Kompositkathoden gering ist und die Emission zwischen denen des LFP und des PEO liegt, lässt sich die Intensität der O1s Emission des LiTFSI nicht durch einen Fit bestimmen.

Auf die in Abbildung 41 dargestellten S2p-Spektren wird in 6.3.1 eingegangen.

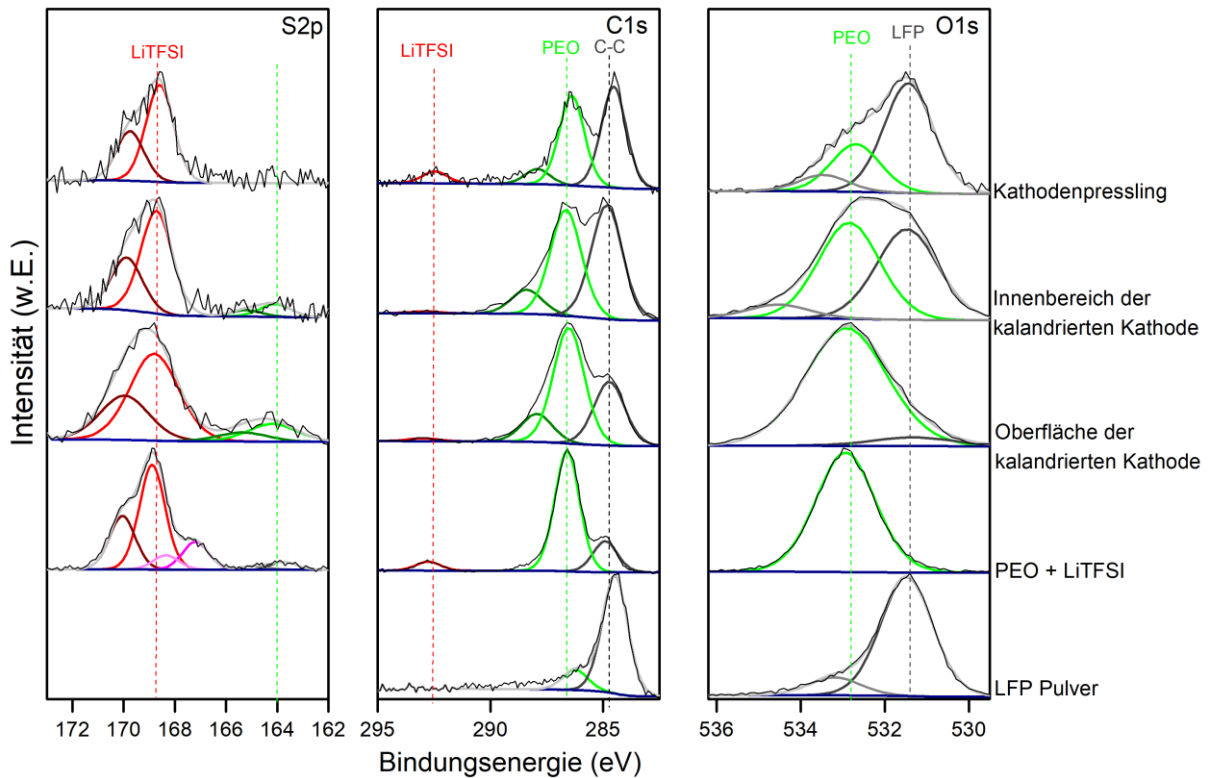


Abbildung 41. Photoemissionsspektren der S2p, C1s und O1s Emissionen von fünf verschiedenen Proben. Ermittlung der Zusammensetzung der Kathodenkomposite über den Vergleich mit reinen Materialien (LFP Pulver und PEO+LiTFSI Schicht). Die Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt.

In Tabelle 9 sind die Verhältnisse der einzelnen Komponenten der C1s, O1s, P2p, F1s und S2p Emissionen aufgeführt.

An der Oberfläche der kalandrierten Kathode ist das Verhältnis von C welches PEO zugeordnet wird zu elementarem Kohlenstoff 1,8:1. Hier wurde für die CF<sub>3</sub> Gruppe des LiTFSI ein geringer Anteil von 0,5 at.-% ermittelt. Im Verhältnis zu den Anteilen der F1s und der S2p Emission ist der Anteil der, dem LiTFSI zuzuordnenden, C1s Emission zu gering. Dies lässt eine Zersetzung des LiTFSI vermuten. Im O1s Spektrum dieser Kathode lässt sich neben dem PEO Signal eine Komponente mit geringem Anteil bei 531,4 eV fitten, welche 2 at.-% beträgt. Da sich ebenfalls 1 at.-% Phosphor detektieren lässt, handelt es sich bei dieser O1s Komponente um die dem LFP zuzuordnende Emission. Der so ermittelte Anteil an LFP ist deutlich geringer als das Mischungsverhältnis im Kathodenkomposit. Ebenfalls kann der Großteil der C-C-Emission dem Leitruß zugeordnet werden. Daher wird aus den XPS-Analysen abgeleitet, dass sich an der Oberfläche der kalandrierten Kathode hauptsächlich eine PEO Schicht und etwas Leitruß befindet.

Im C1s Spektrum des Innenbereichs der kalandrierten Kathode, ist der Anteil der Kohlenstoffemissionen des PEO und der C-C-Emission in etwa gleich groß. Hier wird ebenfalls ein zu geringer Anteil an C, welches dem LiTFSI zuzuordnen ist detektiert. Im O1s Spektrum



lässt sich eine Emission bei 531,8 eV detektieren, welche das 1,2-fache der des PEO beträgt. Unter Berücksichtigung des anhand der P2p Emission ermittelten LFP Anteils, können 80 % dieser Emission dem LFP zugeordnet werden. Die Differenz wird dem LiTFSI, bzw. einem Reaktionsprodukt dessen zugeordnet.

An der Oberfläche des Kathodenpresslings, also des Kathodenkomposits ohne Kalandriervorgang, liegt ein Verhältnis von 1,1:1 zwischen elementarem C und PEO vor. Hier ist das Verhältnis zwischen den C1s Emissionen des LiTFSI und des PEO 1:13 und entspricht damit dem aufgrund des Mischungsverhältnisses erwarteten Wert. Ebenfalls entsprechen die C1s, F1s und S2p Emissionen, welche dem LiTFSI zuzuordnen sind, dem stöchiometrischen Verhältnis des LiTFSI. Hier wird also LiTFSI und kein Zersetzungsprodukt dessen, detektiert. Im O1s Spektrum des Kathodenpresslings ist der Anteil der Emission bei 531,5 eV (LFP und LiTFSI) 2,1 Mal größer als die O1s Emission des PEO. Es liegt also ein, im Vergleich zur kalandrierten Kathode, deutlich größerer Anteil an LFP an der Oberfläche der unkalandrierten Kathode vor.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Oberfläche der Kathode durch den Kalandrierprozess bezüglich ihrer Zusammensetzung verändert wird. Nach dem Kalandrierprozess besteht die Oberfläche zum größten Anteil aus PEO. Hinweise auf eine Zersetzung des LiTFSI sind vorhanden. Diese Faktoren bedingen möglicherweise den hohen Grenzflächenwiderstand, welcher an der Grenzfläche zur unbeschichteten Aluminiumfolie beobachtet wird.

Tabelle 9. Anteile der einzelnen Komponenten der Kompositkathoden in den XPS-Spektren. Alle Werte sind in at.-% angegeben.

Emission	Komponente	Material	Oberfläche kalandriert (at.-%)	Innenbereich kalandriert (at.-%)	Kathoden- pressling (at.-%)
C1s	C-O-C	PEO	32,2	22,8	19,4
C1s	C-C	LFP + Ruß	17,8	24,3	21,9
C1s	C=O		5,2	5,2	3,3
C1s	CF <sub>3</sub>	LiTFSI	0,5	0,4	2,6
O1s	C-O-C + C=O	PEO +	27,8	15,5	12,0
O1s	PO <sub>4</sub> + SO <sub>2</sub>	LFP + LiTFSI	2	18,8	26,1
P2p	PO <sub>4</sub>	LFP	1,1	3,8	7,4
F1s	CF <sub>3</sub>	LiTFSI	8,0	7,8	5,6
S2p	SO <sub>2</sub>	LiTFSI	1,6	1,2	1,6
S2p	Zersetzungsprodukt		0,4	0,1	-

## Vergleich der verschiedenen Ladezustände und Untersuchung der Aluminium Stromableiter

Um Informationen über mögliche Reaktionen an der Grenzfläche zwischen unbeschichteter Aluminiumfolie und Kompositkathode zu erhalten, wurden die Stromableiter und die Kathoden (33,6 Gew.-% LFP) aus gealterten Zellen mittels XPS untersucht. Hierbei handelte es sich um eine gealterte kathodensymmetrische Zelle und eine zyklisierte Vollzelle. Die kathodensymmetrische Zelle wurde ungeladen bei 80 °C gealtert. Das Verhalten der Impedanzen der beiden Zellen unterscheidet sich signifikant. Während des Alterns stieg der Grenzflächenwiderstand der kathodensymmetrischen Zelle um  $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  an, wohingegen der Grenzflächenwiderstand während des Zyklisierens der Vollzelle um  $24 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  anstieg.

Die Oberflächen der jeweiligen Kompositkathode und der Aluminiumfolie, welche zuvor in Kontakt miteinander waren, wurden durch das Abziehen des Stromableiters von der Kathode für die XPS-Analyse zugänglich gemacht. Bei Zellen mit C-beschichteten Aluminiumfolien, war dies nicht möglich, da hier die Haftung zwischen Aluminiumfolie und Kompositkathode zu stark war.

Die elementaren Zusammensetzungen der Oberflächen der Aluminiumfolien, welche von den Kathoden abgetrennt wurden, sind in Tabelle 10 aufgeführt. Neben dem zu erwartenden Aluminium wurden C, O, F und S detektiert. Dies lässt vermuten, dass Reste der Kompositkathode an der Aluminiumfolie anhaften. Jedoch wurde weder Fe noch P nachgewiesen, wodurch LFP auf den Al-Folien ausgeschlossen werden kann. Dies bestätigt das Ergebnis, dass sich hauptsächlich PEO an der Oberfläche der Kompositkathoden befindet (siehe Abbildung 41).

Tabelle 10. Elementare Zusammensetzungen der Oberflächen der Aluminiumfolien aus einer gealterten kathodensymmetrischen Zelle und einer zyklisierten Vollzelle.

Al Folie	C1s (at %)	O1s (at %)	F1s (at %)	Al2p (at %)	S2p (at %)
aus gealterter CSC	44.3	35.0	5.8	12.9	2.1
aus zyklisierter Vollzelle	66.5	21.2	4.0	3.4	1.5

Im Vergleich zur Aluminiumfolie der geladenen Zelle werden auf der Aluminiumfolie der gealterten, ungeladenen Zelle deutlich größere C1s Emissionen, welche dem PEO und dem LiTFSI zuzuordnen sind, detektiert. Das Verhältnis der F1s und der S2p Emissionen entspricht der Zusammensetzung im LiTFSI.

In den C1s Spektren der Oberfläche der gealterten Kompositkathode und der von ihr abgetrennten Aluminiumfolie unterscheidet sich das Verhältnis zwischen Kohlenstoff, welcher PEO zugeordnet wird und elementarem Kohlenstoff. Dies lässt vermuten, dass der Leitruß

---

besser an der Aluminiumoberfläche anhaftet. Die Intensität der dem LiTFSI zuzuordnenden  $\text{CF}_3$ -Emission ist hingegen auf beiden Oberflächen vergleichbar. Es werden folglich keine Hinweise auf eine Reaktion während der Alterung der Zellen detektiert.

Weitere Informationen werden durch die Betrachtung der Bindungsenergien der jeweiligen Emissionen erhalten. In Abbildung 42 sind die Photoelektronenspektren der beiden Aluminiumfolien und die Spektren der von diesen abgetrennten Kathodenoberflächen dargestellt. Zusätzlich sind die Spektren des Inneren der gezykelten Kathode, welches durch Abtragung mit einem Skalpell erhalten wurde, dargestellt.

Im  $\text{C}1\text{s}$  Spektrum der Aluminiumfolie, welche von der gealterten Kathode abgetrennt wurde, können die Komponenten der  $\text{C}1\text{s}$  Emission dem Leitruß (285 eV), dem PEO (286,6 eV) und dem LiTFSI (292,9 eV) zugeordnet werden. Diese Komponenten lassen sich, mit einem etwas geringeren Anteil an PEO, auch auf der zugehörigen gealterten Kompositkathode messen. Die  $\text{F}1\text{s}$  und  $\text{S}2\text{p}$  Emissionen der beiden Oberflächen weisen auf die Anwesenheit des TFSI Anions hin. Das  $\text{Al}2\text{p}$  Spektrum der gealterten Aluminiumfolie weist zwei Emissionslinien auf. Eine kleine Komponente bei 72,6 eV kann elementarem Aluminium zugeordnet werden, die größere Komponente bei 74,6 eV wird Aluminiumoxid zugeordnet. Insgesamt passen die Emissionen auf dieser Folie gut zu einer Aluminiumfolie mit einer dünnen Oxidschicht und PEO-LiTFSI Resten der Kompositkathode. Es kann kein Hinweis auf eine Reaktionsschicht gefunden werden.

Auf der Al-Folie aus der geladenen Zelle ist der Anteil der dem PEO zuzuordnenden Emission bei 286,6 eV deutlich geringer. Dies passt nicht zum verhältnismäßig großen Anteil an  $\text{O}1\text{s}$ , welcher auf dieser Al-Folie gemessen wurde. Ebenfalls ist hier keine signifikante  $\text{CF}_3$ -Emission nachweisbar. Allerdings sind die  $\text{S}2\text{p}$  und  $\text{F}1\text{s}$  Emissionen vorhanden. Die Bindungsenergien dieser Emissionen weichen um 0,5 eV von denen des LiTFSI ab (168,5 eV und 688,4 eV). Vermutlich zersetzt sich das LiTFSI während der Zyklierung an dieser Oberfläche und es entsteht ein sauerstoffreiches Reaktionsprodukt, welches für den Sauerstoffüberschuss von 7 % verantwortlich ist.



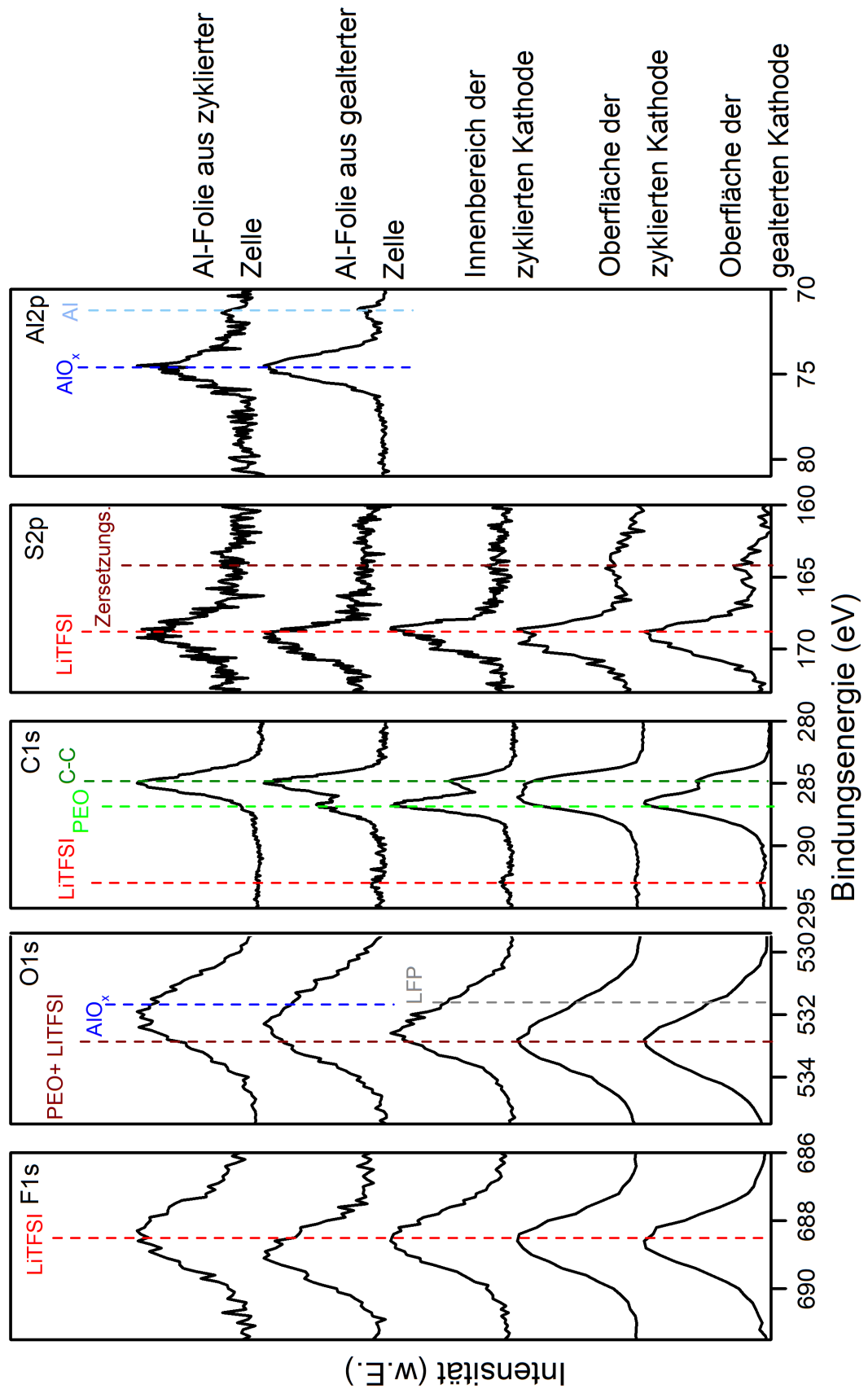


Abbildung 42. Photoelektronenspektren an Oberflächen von gealterten und geladenen Kathoden, von einer angekratzten geladenen Kathode und von Aluminiumfolien, welche einer geladenen und einer gealterten Zelle entnommen wurden.

---

## Diskussion

Durch die REM-EDX und XPS Analysen konnte nachgewiesen werden, dass sich an der Oberfläche der kalandrierten Kompositkathode hauptsächlich PEO befindet und somit nur eine schlechte Anbindung des elektronischen Leitnetzwerkes der Kathode an die Aluminiumfolie besteht. Diese schlechte Anbindung bedingt den hohen Grenzflächenwiderstand in Zellen mit unbeschichteter Aluminiumfolie. Wie bei Osada et. al.<sup>117</sup>, ist der verringerte elektronische Grenzflächenwiderstand unter Verwendung einer C-beschichteten Aluminiumfolie durch ein Eindringen des partikulären Kohlenstoffes der Beschichtung in die Kompositkathode zu erklären. Wie die REM-Aufnahmen dieser Grenzfläche (Abbildung 40) zeigen, dringt die 1  $\mu\text{m}$  dicke Kohlenstoffbeschichtung der Aluminiumfolie in die PEO-Schicht, welche sich an der Oberfläche der Kompositkathode befindet, ein und steht somit in Kontakt zu den LFP-Partikeln. Dadurch wird die Kontaktfläche zwischen dem Leitnetzwerk der Kathode und dem Ableiter deutlich erhöht, so dass ein deutlich geringerer Widerstand für den Elektronentransport besteht.

Der Impedanzanstieg, welcher bei der Lagerung der Zelle mit unbeschichtetem Al Stromableiter bei 80 °C beobachtet wird (Abbildung 37), lässt sich nicht direkt über einen schlechten Kontakt erklären. Dieser Anstieg wird von Osada et al. auch beobachtet, jedoch nicht erklärt.<sup>117</sup> Eine Verringerung des mechanischen Kontaktes während der Alterung wird nicht erwartet.

Aluminiumkorrosion bedingt durch das TFSI<sup>-</sup> Anion ist bekannt.<sup>118–121</sup> Aluminium hat ein geringes Standardpotenzial (1,39 V vs. Li<sup>+</sup>/Li) und ist nur aufgrund seiner Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Passivierungsschicht bei höheren Spannungen korrosionsstabil.<sup>122</sup> Nach Yang et al.<sup>119</sup> bildet sich Al[N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (AlTFSI) bei einer solchen Korrosion. Dieses Reaktionsprodukt weist einen hohen elektronischen Widerstand auf.<sup>123</sup> Laut Literatur tritt diese Korrosion erst bei Spannungen oberhalb von 3,7 V auf.<sup>120, 124</sup> In blockierenden Zellen liegt jedoch keine so hohe Spannung an der Kathode an.

In den Ergebnissen der XPS-Analysen an den Oberflächen der Aluminiumfolie, welche von einer gealterten Kathode abgetrennt wurde, wird kein Hinweis auf eine Zersetzung oder Aluminiumkorrosion gefunden. Allerdings ist es möglich, dass eine Reaktion nur lokal an wenigen Stellen der Grenzfläche stattfindet. Möglicherweise sind dies die Stellen an denen ein elektronischer Kontakt vorhanden ist. Daher ist es möglich, dass die XPS-Messung an der Folie der gealterten, ungeladenen Zelle an einer Stelle durchgeführt wurde, an welcher ein solcher Kontakt nicht gegeben war.

Die XPS Daten der Aluminiumfolie der geladenen Zelle weisen auf eine Reaktion an dieser Grenzfläche hin. Für diese Zelle wurde mittels EIS ein hoher flächenspezifischer

---

Grenzflächenwiderstand von  $24 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  detektiert. An der Oberfläche dieser Kathode ist kein LiTFSI mittels XPS mehr detektierbar.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist der Reaktionsmechanismus während der Alterung an der Grenzfläche zwischen Stromableiter und Kompositkathode nicht komplett aufklärbar.

Da der Widerstand zwischen Aluminiumfolie mit Kohlenstoffbeschichtung und den Kompositkathoden aller untersuchten Zusammensetzungen vernachlässigbar ist, wurden im Folgenden nur noch Zellen mit C-beschichtetem Aluminium als Stromableiter aufgebaut.

### **6.1.2. Widerstand zwischen Kompositkathode und Polymerelektrolytschicht**

Der Widerstand zwischen der Kompositkathode und der Polymerelektrolytschicht wurde mittels kathodensymmetrischer Zellen untersucht (Abbildung 30). Wie in Abbildung 43 erkennbar, ist auch mit C-beschichtetem Aluminiumstromableiter ein signifikanter Grenzflächenwiderstand im Ausgangszustand nachweisbar. Dieser ist bei  $80^\circ\text{C}$  stabil, das heißt er verändert sich durch eine Auslagerung von über 12 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  nicht.

Das Fitten des Halbkreises mittels eines R-CPE Elements ergibt eine effektive Kapazität, deren Berechnung in Kapitel 3.4.2 beschrieben ist, von  $C_{\text{eff}} = 3\cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$  bezogen auf die geometrische Fläche der Zelle. Sie liegt somit nach Boukamp im Bereich eines Grenzflächenwiderstands (siehe Tabelle 2).<sup>82</sup>

Um zu bestätigen, dass es sich um einen äußeren Grenzflächenwiderstand handelt, wurde überprüft, ob dieser unabhängig von einer Variation der inneren Kathodenfläche ist. Hierzu wurden Zellen mit Kathoden mit unterschiedlichem Aktivmaterialgehalt aufgebaut. Dies wurde einerseits durch die Variation der Kathodenzusammensetzung, andererseits durch die Variation der Kathodendicke erreicht.

In Abbildung 44 sind exemplarisch die Spektren zweier Zellen mit Kathoden unterschiedlicher Dicke mit einer Zusammensetzung von 50,2 Gew.-% LFP dargestellt. Es ist kein Einfluss der Kathodendicke auf den Grenzflächenwiderstand zu erkennen. Der Grenzflächenwiderstand von je drei Zellen mit Kathoden mit 33,6 Gew.-%, 50,2 Gew.-% und 66,8 Gew.-% LFP beträgt  $(6\pm 1) \Omega\cdot\text{cm}^2$  bezogen auf die geometrische Oberfläche. Daher wird auch ein Einfluss der Zusammensetzung auf den Grenzflächenwiderstand ausgeschlossen.

Da der Grenzflächenwiderstand zum Stromableiter nur  $15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  beträgt (siehe 6.1.1), handelt es sich bei dem Grenzflächenwiderstand von  $6 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$  um den Widerstand zur Polymerelektrolytschicht. Da in beiden Schichten PEO und LiTFSI für die ionische Leitfähigkeit verantwortlich sind, handelt es sich nicht um einen Widerstand welcher durch Ladungsübertragung verursacht wird, sondern um einen Kontaktwiderstand.

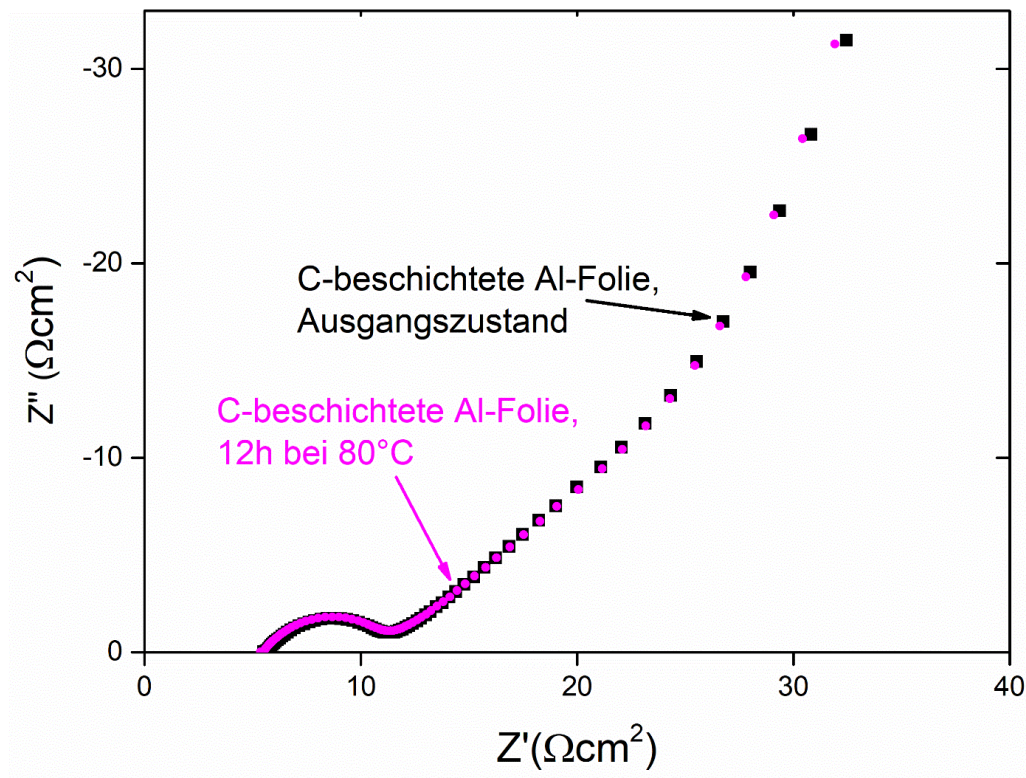


Abbildung 43. Nyquistplot kathodensymmetrischer Zellen. Die Spektren der Zelle im Ausgangszustand und nach 12 h bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  werden verglichen. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

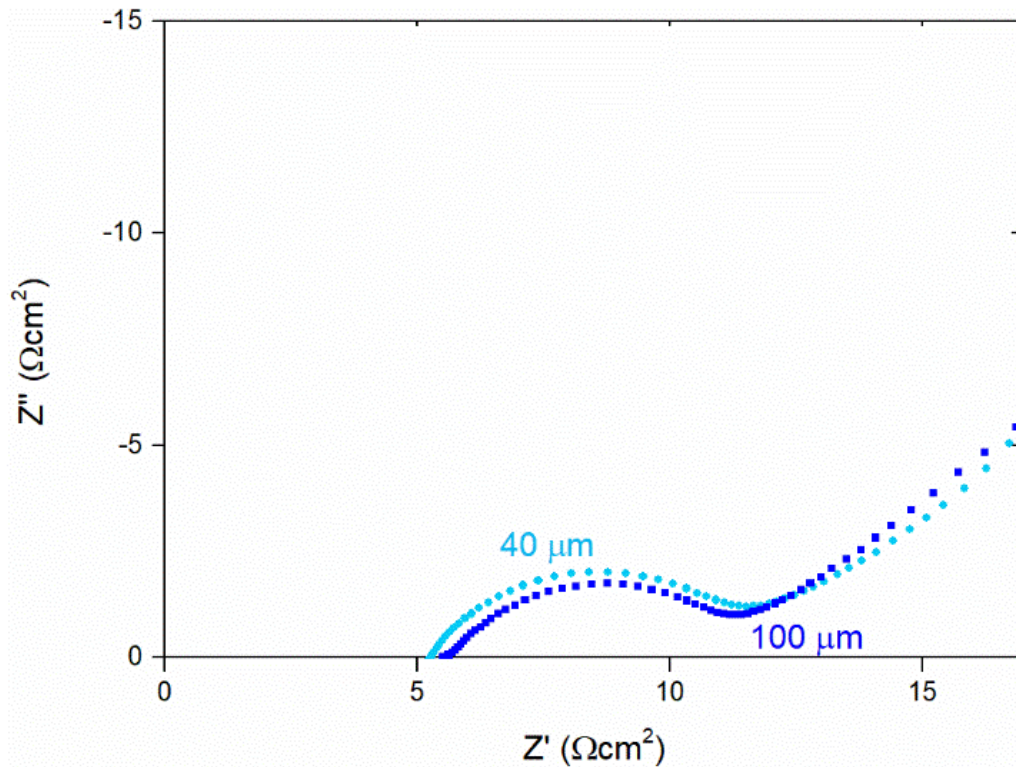


Abbildung 44. Nyquist Plot kathodensymmetrischer Zellen mit unterschiedlicher Kathodendicke. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

Es wurde optisch untersucht, ob der Pressprozess welcher standardmäßig zur Verbindung der Schichten in der kompletten Zelle verwendet wird, einen guten Kontakt der Schichten bewirkt. Hierzu wurden eine Polymerelektrolytschicht und eine Kathode mittels des Pressprozesses und den in 3.1.3 angegebenen Parametern verbunden. Auf der in Abbildung 45 links dargestellten Fotografie sind Gaseinschlüsse (helle Stellen) zu erkennen, welche auf einen schlechten Kontakt der Schichten hinweisen.

Um diesen Kontakt zu verbessern, wurden die Kompositkathode und die Elektrolytschicht mittels eines Kalandrierprozesses verbunden. Bei diesem Prozess, welcher wie in 3.1.2 beschrieben auch zur Kathodenherstellung verwendet wird, wird die Kathode direkt auf den Polymerelektrolytfilm bei 100 °C laminiert. So kann das eingeschlossene Gas während des Verbindens entweichen und der Kontakt wird verbessert. Nun sind auf einer Fotografie keine Lufteinschlüsse mehr zu erkennen (Abbildung 45 b)).

Die entsprechenden Impedanzspektren (Abbildung 46) zeigen, dass der Kontaktwiderstand der aus kalandrierten Zweilagensystemen aufgebauten kathodensymmetrischen Zelle auf  $0,3 \pm 0,1 \Omega\text{cm}^2$  reduziert wurde. Weitere Messungen, welche hier nicht aufgeführt sind, zeigen, dass der Grenzflächenwiderstand von kathodensymmetrischen Zellen mit C-beschichteter Al-Folie, bei Lagerung über 200 Stunden bei 80 °C unverändert bleibt. Dies ist unabhängig von der Größe des Grenzflächenwiderstandes zum Polymerelektrolyten.



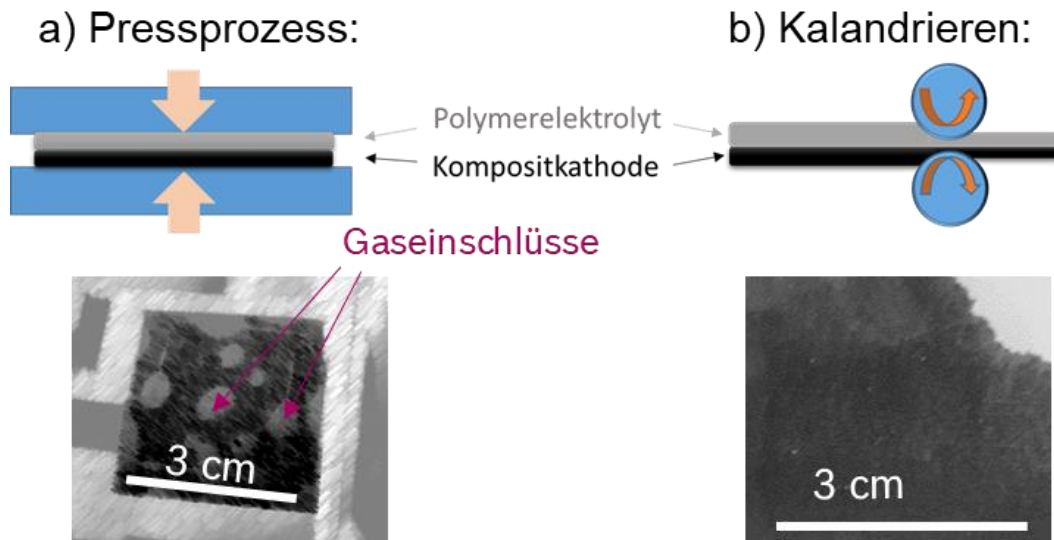


Abbildung 45. Vergleich der Kontaktierungsmöglichkeiten der Kompositkathode mit dem Polymerelektrolyten. Es sind schematische Darstellung der beiden Kontaktierungsprozesse und Fotografien der Kathode-Polymerelektrolytverbände dargestellt.

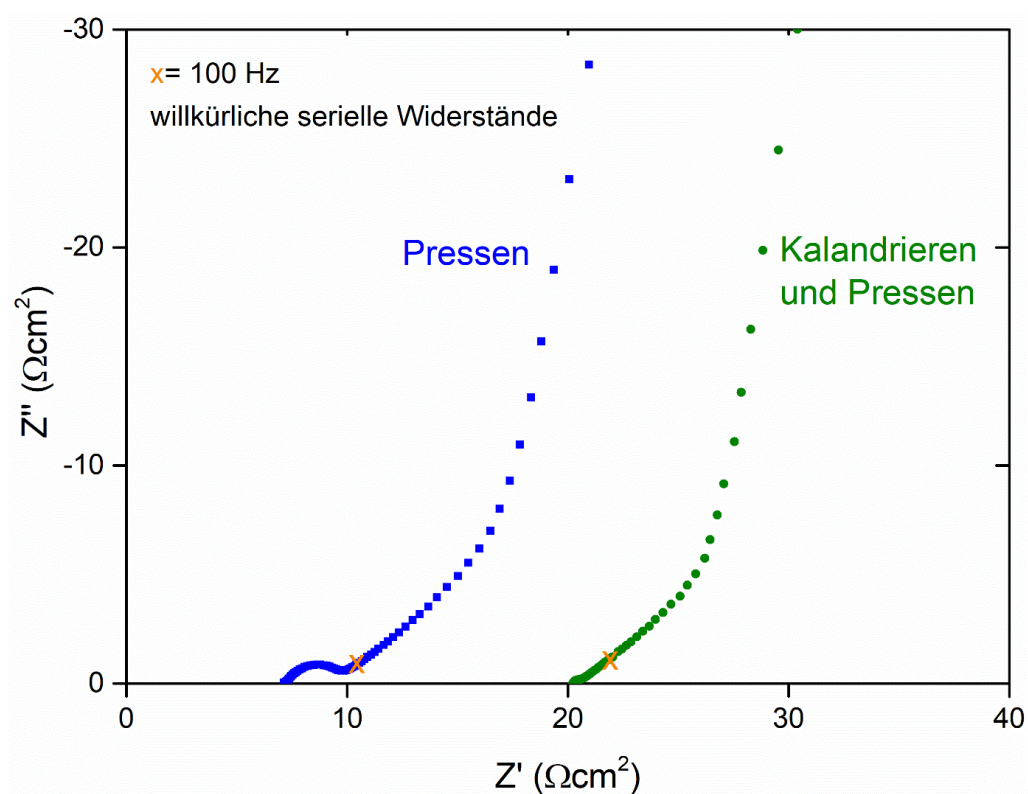


Abbildung 46. Nyquistplot kathodensymmetrischer Zellen. Vergleich der Kontaktierung der Schichten mittels des Pressprozesses (blau) und des Kalandrierprozesses (grün). Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

Für die Herstellung der im Folgenden beschriebenen Zellen wurde der Kalandrierprozess nicht verwendet. Da die Polymerelektrolytschicht beim Kalandriervorgang für eine längere Zeit im Trockenraum verarbeitet wird, ist der Widerstand zwischen Lithium und Polymerelektrolyt höher als bei einer Verarbeitung in der Glovebox (siehe Kapitel 5.3.2.). Bei einer Verarbeitung in der Glovebox und einer Verbundbildung mittels Pressprozess ist der Grenzflächenwiderstand zwischen Lithium und Polymerelektrolytschicht reproduzierbar und kann somit im Folgenden eindeutig zugeordnet werden.

## 6.2. Charakterisierung der Kathodenwiderstände im Ausgangszustand

Das Impedanzspektrum der Kathode wird mittels des *Transmission Line Models* (TLM) beschrieben (siehe 3.4.2). Die in diesem Modell berücksichtigten Widerstände der Kathode sind der ionische Widerstand  $R_{ion}$ , der elektronische Widerstand  $R_{el}$  und der *charge transfer* Widerstand  $R_{ct}$ , welcher den Ladungsübertritt in das Aktivmaterial beschreibt.

Der elektronische Widerstand wurde durch den Aufbau blockierender Zellen (siehe 6.1.1) ermittelt. Wie am seriellen Widerstand der Spektren in Abbildung 38 erkennbar, beträgt die Parallelschaltung aus dem flächenspezifischen elektronischen Widerstand und dem flächenspezifischen ionischen Widerstand einer 100  $\mu\text{m}$  dicken Kathode mit 66,8 Gew.-% etwa  $0,19 \Omega\text{cm}^2$ . Da dieser Widerstand deutlich geringer ist als der Widerstand einer Polymerelektrolytschicht, kann davon ausgegangen werden, dass die Ladungsübertragung in dieser, in 6.1.1 charakterisierten ionisch blockierenden Zelle, fast ausschließlich über die Elektronen gewährleistet wird.

Hieraus ergibt sich eine maximale elektronische Leitfähigkeit der Kompositkathode von:

$$\sigma_{el} = \frac{d}{R_{el, \text{spez.}}} = \frac{0,01\text{cm}}{0,19 \Omega\text{cm}^2} = 0,05 \frac{\text{S}}{\text{cm}} \quad (22)$$

Die ionische Leitfähigkeit im PEO-LiTFSI Polymerelektrolyt, welche aus dem seriellen Widerstand der Voll- und Halbzellspektren ermittelt werden kann (siehe 2.1.3 und 3.4.2), beträgt  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Unter der Voraussetzung, dass die ionische Leitfähigkeit in der Kompositkathode vergleichbar groß ist, ist die ionische Leitfähigkeit der Kompositkathode deutlich geringer als die elektronische Leitfähigkeit dieser. Dies bedingt einen geringeren elektronischen Widerstand der Kompositkathode verglichen mit dem ionischen Widerstand. Daher wird der elektronische Widerstand bei der Auswertung unter Anwendung des TLM im Folgenden vernachlässigt.





In Abbildung 47 sind exemplarisch drei Spektren kathodensymmetrischer Zellen mit unterschiedlichen Kathoden dargestellt. Die Länge des ansteigenden Astes variiert mit der Kathodendicke und der Zusammensetzung der Kathode. Mittels Extrapolation, wie über die Geraden in Abbildung 47 dargestellt, werden die Werte für  $R_{\text{ion}}$  ermittelt. Die über Pfeile dargestellten Widerstände entsprechen  $R_{\text{ion}}/3$ .<sup>29, 114</sup> Die hierüber ermittelten Werte für  $R_{\text{ion}}$  stimmen mit den, aus dem Fit mittels TLM, ermittelten Werten überein. Im Folgenden werden Werte betrachtet, die mit Hilfe des TLM-Fit bestimmt wurden.

In Abbildung 48 ist der auf die Kathodenoberfläche normierte  $R_{\text{ion}}$  für Kathoden mit 50,2 Gew.-% LFP über der Kathodendicke aufgetragen. Der ionische Widerstand hängt linear von der Kathodendicke  $d$  ab. Diese Abhängigkeit lässt auf eine vergleichbare Struktur in den Kathoden unterschiedlicher Dicke schließen. Daher hat der, für dünnere Kathoden häufiger angewandte Kalandrierprozess keinen Einfluss auf die Morphologie der Kathoden.

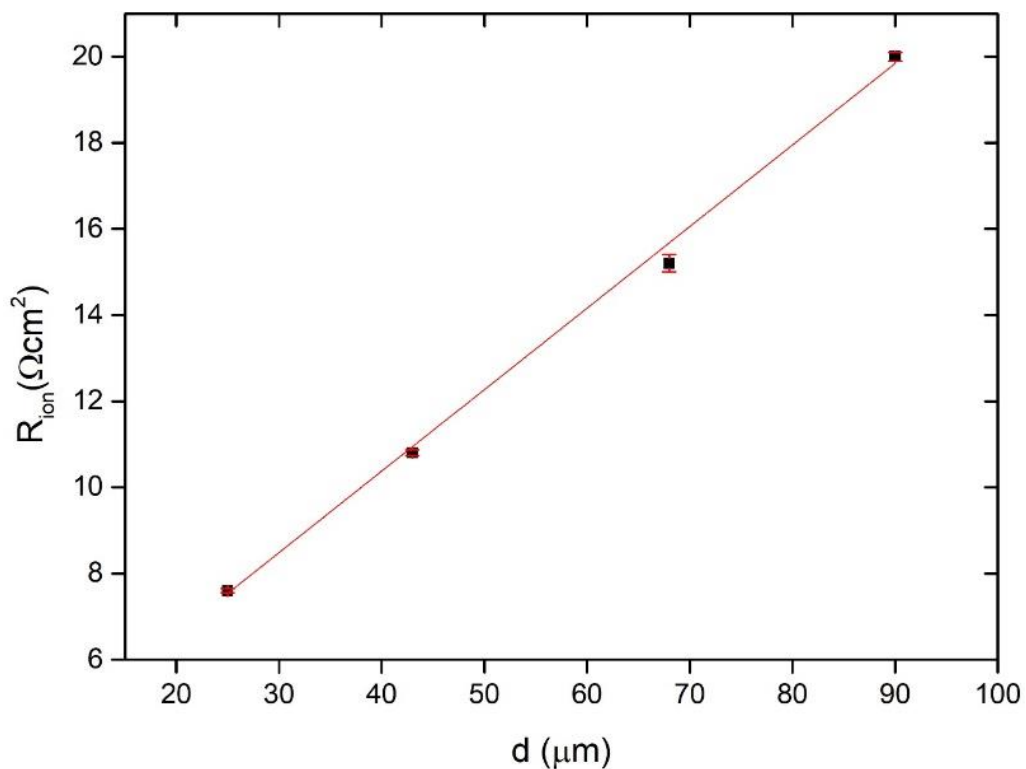


Abbildung 48. Abhängigkeit des ionischen Widerstandes von der Kathodendicke. Die Werte wurden aus kathodensymmetrischen Zellen mit Kathoden mit 50,2 Gew.-% LFP erhalten.

Des Weiteren ist der  $R_{\text{ion}}$  proportional zu dem LFP Anteil in der Kathode, wie in Abbildung 49 dargestellt. Hier ist der  $R_{\text{ion}}$  dickenunabhängig aufgetragen. Hierzu wurden die ermittelten Werte aus Zellen mit Kathoden unterschiedlicher Dicke durch die jeweilige Dicke  $d$  geteilt. Pro Kathodenzusammensetzung wurden mindestens zwei verschiedene Kathodendicken

berücksichtigt. Für jede Zusammensetzung und Dicke wurden Mittelwerte aus je drei Zellen gebildet.

Der in Abbildung 49 dargestellte, dickenunabhängige ionische Widerstand hängt über (6) linear mit der Tortuosität zusammen. Die Tortuosität  $\tau$  einer Kathode lässt sich, wie in 2.1.3 erläutert, aus dem flächenspezifischen  $R_{\text{ion}}$ , der Kathodendicke  $d$ , der Leitfähigkeit  $\kappa$  im Katholyten und dem Volumenanteils an Katholyt in der Kathode  $\varepsilon$  berechnen (siehe (6)).

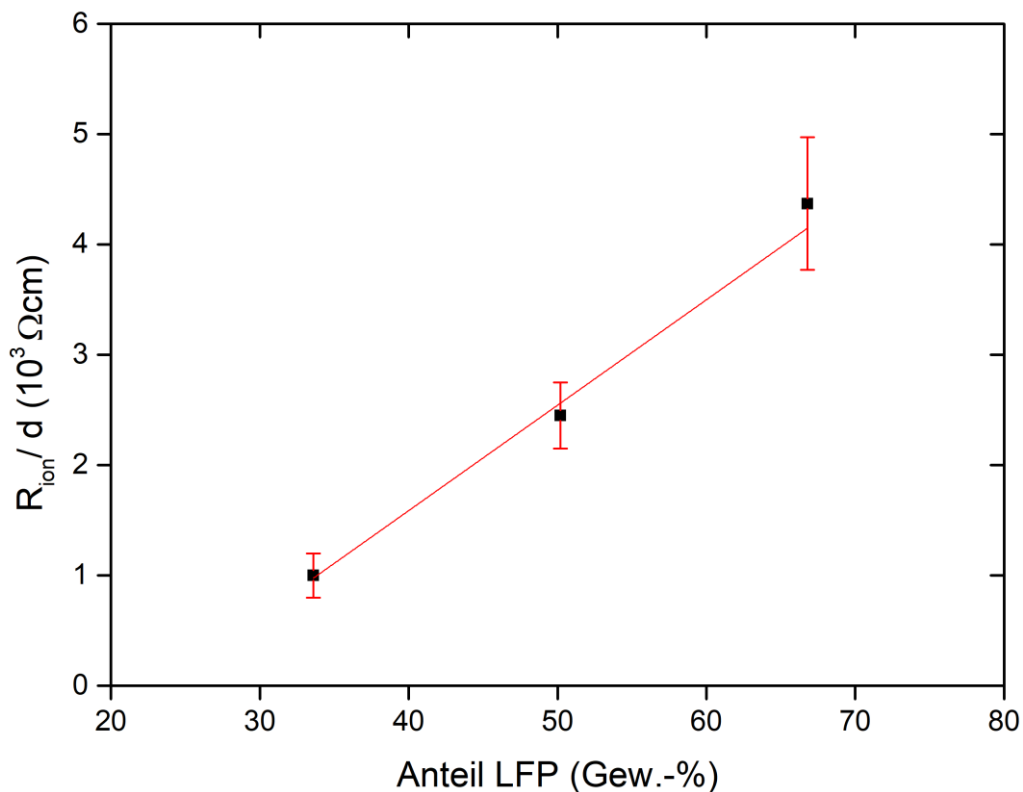


Abbildung 49. Anhängigkeit des dickenunabhängigen  $R_{\text{ion}}$  von dem Aktivmaterialanteil in der Kathode.

Wenn die Leitfähigkeit  $\kappa$  mit  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  angenommen wird, welches der Leitfähigkeit des reinen PEO-LiTFSI bei  $80^\circ \text{C}$  entspricht, werden die in Tabelle 11 und in Abbildung 50 aufgeführten Tortuositäten für die Kathoden unterschiedlicher Zusammensetzungen erhalten. Der ermittelte Wert der Tortuosität für Kathoden mit 33,6 Gew.-% LFP liegt bei 1,0 ( $\pm 0,2$ ). Eine Tortuosität von 1 ist für eine Kathode zu erwarten, durch welche sich die  $\text{Li}^+$ -Ionen ohne Umwege bewegen können, wenn also eine reine Elektrolytschicht vorliegt. Da dies in der charakterisierten Kathode nicht der Fall ist, muss eine Größe, welche zur Berechnung der Tortuosität nach (6) verwendet wird, fehlerhaft sein. Da die Dicke der Kathode  $d$  und der Elektrolytanteil  $\varepsilon$  bekannt sind, wird eine Abweichung der angenommenen ionischen Leitfähigkeit im Katholyten  $\kappa$  erwartet. Vermutlich ist die ionische Leitfähigkeit im Katholyten höher als in der reinen PEO-LiTFSI Schicht.

Möglicherweise beeinflusst das Vorhandensein der Leitrußpartikel in der Kathode die Leitfähigkeit des Katholyten. Aus der Literatur ist eine Verbesserung der Leitfähigkeit von Polymeren aufgrund von inaktiven Nanopartikeln bekannt. Diese verhindern die Kristallisation des polymeren Elektrolyten.<sup>9, 13, 125–127</sup> Der in dieser Arbeit verwendete Leitruß weist einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 32 nm auf. Daher handelt es sich bei diesem auch um ein inaktives nanopartikuläres Material, welches aufgrund seiner hohen Oberfläche die Leitfähigkeit des Polymers erhöhen kann. Das Verhältnis von Leitruß und Katholyt ist in allen untersuchten Kathoden gleich. Daher wäre ein möglicher Einfluss des Leitrußes auf die Leitfähigkeit in allen Kathoden gleich und es wird kein Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen den verschiedenen Kathoden erwartet.

Um die ionische Leitfähigkeit im Katholyten zu ermitteln, wird die in Abbildung 50 dargestellte Gerade für die Abhängigkeit der Tortuosität vom Volumenanteil des Katholyten ( $\epsilon$ ) verschoben. Es wird  $\tau=1$  für  $\epsilon=1$ , also einem reinen Katholyten, angenommen. Ausgehend von diesem Punkt wurden für die verschiedenen Zusammensetzungen neue Tortuositäten ermittelt. Mittels dieser Tortuositäten lässt sich über (23) eine Leitfähigkeit  $\kappa$  ermitteln. Über diese Methode wird eine Leitfähigkeit von  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  ermittelt. Dies würde bedeuten, dass die Leitfähigkeit sich auf das Doppelte im Vergleich zu reinem PEO-LiTFSI steigert.

Tabelle 11. Berechnete Tortuositäten aus Kathoden mit verschiedenen Zusammensetzungen.

LFP Anteil (Gew.-%)	Katholytanteil $\epsilon$ (Vol.-%)	Tortuosität $\tau$
33,6	77,9	1,0 ( $\pm 0,2$ )
50,2	67,0	2,1 ( $\pm 0,3$ )
66,8	53,7	3,1 ( $\pm 0,6$ )

$$\kappa = \frac{\tau \cdot d}{R_{ion} \cdot \epsilon} \quad (23)$$

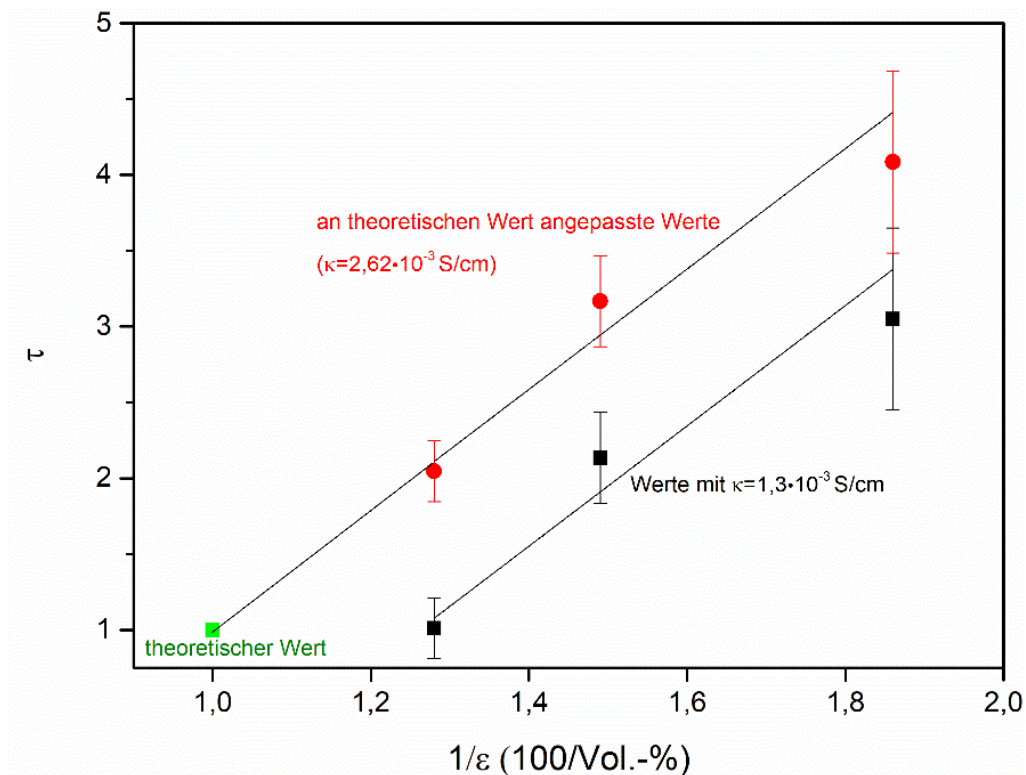


Abbildung 50. Ermittelte Werte für die Tortuosität in Abhängigkeit von  $\epsilon$  unter Annahme von  $\kappa=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  (schwarz) und an den theoretischen Wert der Tortuosität bei  $\epsilon=1$  angepasste Werte (rot).

### 6.3. Charakterisierung der Kathoden im geladenen Zustand

In Spektren von Vollzellen und in Kathodenspektren, welche mittels einer Referenzelektrode aufgenommen wurden, werden mit der Veränderung des Ladezustands Veränderungen im Impedanzspektrum detektiert.

Mittels des Referenzelektroden designs wurden Kathodenspektren bei unterschiedlichen Ladezuständen aufgenommen. Im Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 Hz sinkt der Imaginärteil der Impedanz, wie in Abbildung 51 dargestellt, sobald die Kathode von SOC 0 zu SOC 10 geladen wird.

Für die in Abbildung 51 dargestellte Zelle mit einer Kathode mit 66,8 Gew.-% LFP und einer Dicke von  $100 \mu\text{m}$  wurde bei der kleinsten gemessenen Frequenz von 10 mHz im Kathodenspektrum bei SOC 0 ein Imaginärteil der Impedanz von  $550 \Omega\text{cm}^2$  gemessen. Dies ist auf das blockierende Verhalten der Elektrode zurückzuführen. Wird die Kathode auf SOC 10 geladen, sinkt der Imaginärteil der Impedanz bei 10 mHz auf  $40 \Omega\text{cm}^2$ . Dies lässt sich dadurch erklären, dass nun Lithium-Leerstellen im Kathodenaktivmaterial vorhanden sind, wodurch die Kathode kein blockierendes Verhalten für die  $\text{Li}^+$ -Ionen mehr aufweist.

Wird die Kathode zu SOC 100 geladen, wird erneut ein blockierendes Verhalten erwartet. In diesem Zustand ist im LFP-Kristallgitter kein Lithium mehr vorhanden. Es können also keine Lithium-Ionen aus dem Aktivmaterial in den Katholyten transferiert werden. Da es sich um ein homogenes FP-Gitter handelt, ist die Aufnahme von einzelnen  $\text{Li}^+$ -Ionen ungünstig. Landesfeind et al. beobachteten ein solches blockierendes Verhalten für eine geladene Kathode mit  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  als Aktivmaterial.<sup>32</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Anstieg der imaginären Impedanzen bei SOC 100 im niederfrequenten Bereich im Vergleich zu teilgeladenen Zuständen festgestellt, jedoch wurde kein vollständig blockierendes Verhalten, vergleichbar zu SOC 0 erreicht. Im in Abbildung 51 dargestellten Kathodenspektrum der Beispielzelle wurde bei SOC 100 bei 10 mHz ein Imaginärteil der Impedanz von  $150 \Omega\text{cm}^2$  gemessen. Dieser liegt deutlich unter dem Wert für die imaginäre Impedanz bei SOC 0. Dieses Verhalten wurde bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zellen mit Referenzelektrode beobachtet. Möglich wäre, dass sich die Kathode nicht komplett laden lässt. Allerdings wurden diese Werte auch nach einem Ladevorgang mit C/50 gemessen. Bei einer solch geringen C-Rate wird erwartet, dass alle kontaktierten Partikel geladen werden. Mögliche nicht kontaktierte Partikel spielen keine Rolle in der Impedanzmessung, weshalb diese das Spektrum nicht beeinflussen sollten.

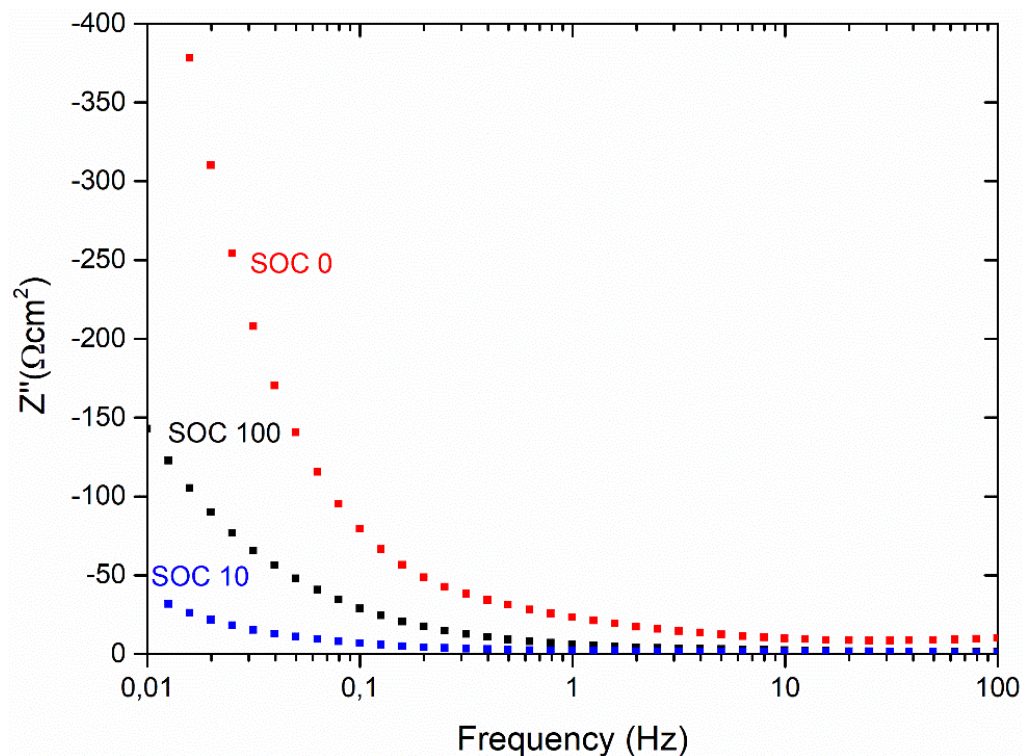


Abbildung 51. Imaginärteil der Impedanz der Kathodenseite (66,8 Gew.-% LFP, 100  $\mu\text{m}$  Dicke) einer Vollzelle aufgetragen über der Frequenz. Die Spektren bei den Ladezuständen SOC 0, SOC 10 und SOC 100 wurden mittels einer Referenzelektrode aufgenommen und sind im Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 Hz dargestellt.



Im Frequenzbereich oberhalb von 1 Hz fallen zwei SOC abhängige Prozesse auf (Abbildung 52). Beim Vergleich der Impedanzspektren für SOC 0 Ausgangszustand (grün) mit SOC 70 Ladevorgang (blau) und SOC 0 nach Entladen (rot) in Abbildung 52 ist ein zusätzlicher Impedanzbeitrag im hochfrequenten Bereich, oberhalb von 100 Hz zu sehen ( $R_{irrev}$ ). Offensichtlich wird dieser Beitrag durch einen irreversiblen Prozess hervorgerufen, welcher während des ersten Ladevorgangs stattfindet. Der Widerstand, welcher in 6.1.2 der Grenzfläche zum SPE zugeordnet wurde, steigt während des Ladevorgangs deutlich an. Nach dem ersten Ladevorgang zeigt dieser Grenzflächenwiderstand keine weitere Veränderung mit dem SOC.

Im Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 1 Hz zeigt sich weiterer Beitrag ( $R_{ct}$ ), welcher sich reversibel mit dem SOC und der Laderichtung verändert. Diese Veränderung wird durch den Vergleich der Impedanzspektren für SOC 70 während des Ladens und Entladens (blau und schwarz) und bei SOC 0 (rot) deutlich. Sie ist durch den *charge transfer* Widerstand begründet und wird in 7.2 ausführlich betrachtet.

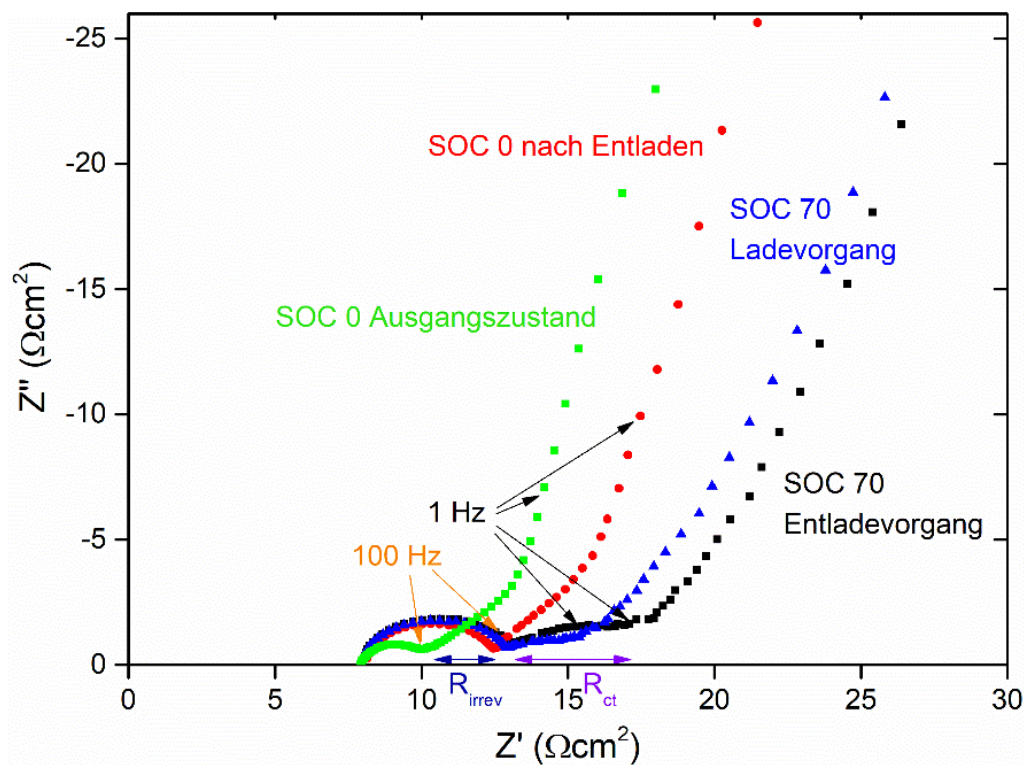


Abbildung 52. Kathodenspektren aus einer Vollzelle (66,8 Gew.-% LFP, 80  $\mu\text{m}$  Dicke) mit Referenzelektrode bei verschiedenen Ladezuständen. Die zwei Widerstände, welche durch das Zyklieren der Zellen entstehen  $R_{irrev}$  und  $R_{ct}$  sind gekennzeichnet. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

Beim ersten Ladeprozess wird im Kathodenspektrum einer Vollzelle mit Referenzelektrode ein stetiger Anstieg des Grenzflächenwiderstandes beobachtet (siehe Abbildung 53). Dabei findet der größte Anstieg zwischen SOC 80 und SOC 100 statt. Dieser Grenzflächenwiderstand verändert sich während des darauffolgenden Entladevorgangs nicht weiter. Ebenfalls bleibt der Widerstand bei darauffolgenden Zyklen konstant.

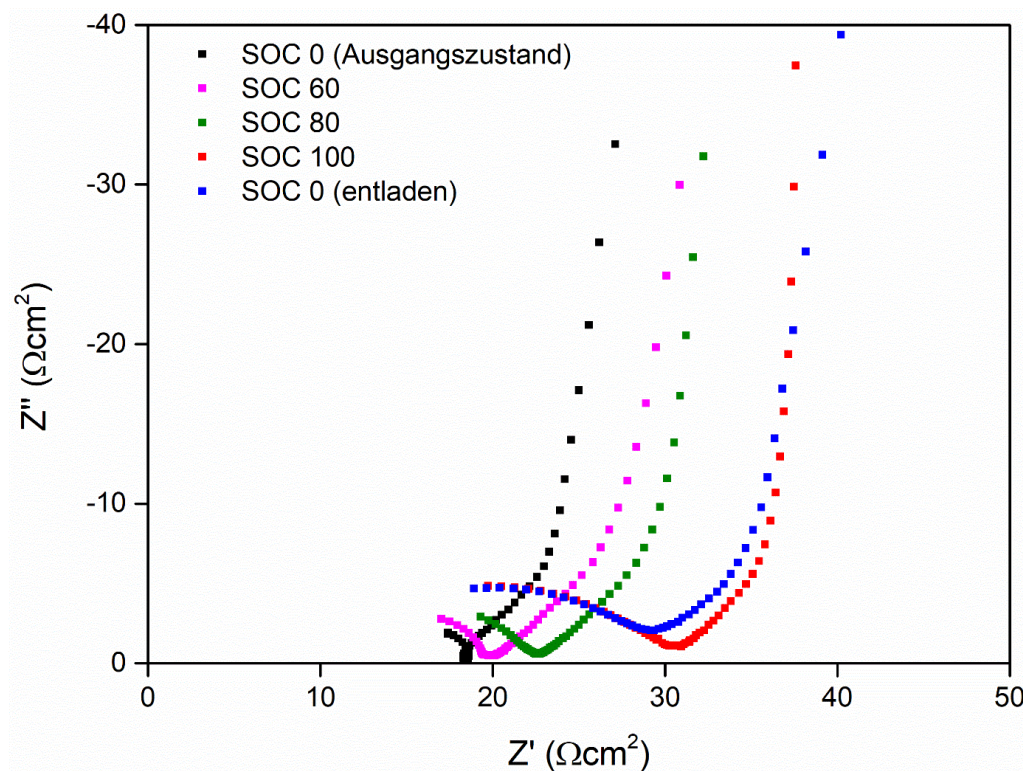


Abbildung 53. Kathodenspektren (66,8 Gew.-% LFP, 100 µm Dicke) einer Zelle mit Referenzelektrode bei verschiedenen Ladezuständen. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

Um die Ursache dieses irreversiblen Widerstandsanstiegs zu untersuchen, wurden Zellen mit vielfältige Variationen der Kathoden experimentell geprüft. Diese und die daraus erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse werden verschiedene Hypothesen überprüft.

In Zellen mit Referenzelektrode wird im Anodenspektrum während des Zyklierens keine Veränderung des Grenzflächenwiderstandes detektiert (Abbildung 89, Anhang). Daher kann der gesamte Grenzflächenwiderstand, welcher während des ersten Ladevorgangs in einer Vollzelle entsteht, auf die Kathode zurückgeführt werden. Wie in 5.3.1 beschrieben, treten in Zellen mit Referenzelektroden gegebenenfalls Artefakte und Instabilitäten auf. Es konnten nur wenige solcher Zellen mit Referenzelektrode ohne Artefakte und Instabilitäten über einen längeren Zeitraum charakterisiert werden. Um eine statistische Aussage treffen zu können,

---

wurde der Anstieg des Grenzflächenwiderstandes beim ersten Ladeprozess zusätzlich anhand von unterschiedlichen Kathoden in Vollzellen untersucht.

### 6.3.1. Experimentelle Ergebnisse zum irreversiblen Prozess

#### Bestimmung der effektiven Kapazität

Um zu überprüfen ob der unbekannte Widerstand an der inneren Grenzfläche auftritt, also eine Reaktion an der Oberfläche der LFP Partikel stattfindet, oder ob es sich um einen Widerstand an der geometrischen Oberfläche, also an der Grenzfläche der Kompositkathode und einer benachbarten Schicht handelt, wurde die effektive Kapazität des Beitrages im Impedanzspektrum bestimmt. Die aus Vollzellen mit Referenzelektrode erhaltenen Kathodenspektren lassen sich im geladenen Zustand mit zwei R-CPE Elementen fitten. Das erste Element wird mit den Werten des Grenzflächenwiderstandes zum Polymerelektrolyten fixiert (siehe 6.1.2). Diese Werte entsprechen dem Kathodengrenzflächenwiderstand im Ausgangszustand. Mit dem zweiten R-CPE Element wird der steigende Widerstand während des Ladevorgangs abgebildet. Für dieses R-CPE Element wird exemplarisch für eine Zelle mit einer Kathode von 100  $\mu\text{m}$  und 66,8 Gew.-% eine effektive Kapazität von  $C_{\text{eff}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ F}$  ermittelt. Aus diesem Wert lassen sich nach (17) durch Normierung auf die Oberflächen spezifische Kapazitäten ermitteln. Die geometrische Oberfläche ist mit 2  $\text{cm}^2$  gegeben und unterscheidet sich nicht für die verschiedenen Zellen. Die innere Oberfläche wird, wie in 2.3 beschrieben, über die Oberfläche der LFP Partikel in der Kathode ermittelt und unterscheidet sich abhängig von Kathodendicke und Kathodenzusammensetzung. Für eine exemplarische Zelle mit einem LFP Gehalt von 66,8 Gew.-% und einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  beträgt die innere Oberfläche 3000  $\text{cm}^2$ .

$$C_{\text{spez,geo}} = \frac{6 \cdot 10^{-6} \text{ F}}{2 \text{ cm}^2} = 3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{F}}{\text{cm}^2}$$

$$C_{\text{spez,int}} = \frac{6 \cdot 10^{-6} \text{ F}}{3000 \text{ cm}^2} = 2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{F}}{\text{cm}^2}$$

Da die Normierung auf die geometrische Oberfläche eine spezifische Kapazität ergibt, welche nach Boukamp<sup>82</sup> der Kapazität einer Grenzfläche entspricht, handelt es sich bei dem irreversiblen Widerstand um einen Widerstand an einem der Ränder der Kathode, also an der Grenzfläche zu einer der benachbarten Schichten. Die Normierung auf die Oberfläche der LFP-Partikel ergibt eine spezifische Kapazität, welche nach Boukamp einem Korngrenzeneffekt entspricht.<sup>82</sup> Ein solcher Effekt ist im untersuchten System sehr unwahrscheinlich.



---

## Variation der LFP Menge in der Kathode

Die Menge an LFP in der Kathode wurde variiert, indem zum einen Kathoden unterschiedlicher Dicke und zum anderen Kathoden mit drei unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt wurden. Mit diesen Kathoden wurden Vollzellen aufgebaut, um zu untersuchen ob der Prozess von der LFP Menge in der Kathode und von der Kathodendicke abhängt.

In Abbildung 54 sind Spektren von Zellen mit Kathoden mit 50,2 Gew.-% LFP und unterschiedlicher Dicke dargestellt. Im Ausgangszustand sind die Grenzflächenwiderstände ähnlich groß. Nach dem ersten Ladevorgang unterscheidet sich der, auf die geometrische Oberfläche normierte, flächenspezifische Widerstand. Die Zunahme des Widerstandes für die Kathode mit einer Dicke von 40  $\mu\text{m}$  ist höher als für die 100  $\mu\text{m}$  dicke Kathode.

In Abbildung 55 sind die Werte der flächenspezifischen Grenzflächenwiderstände für Kathoden mit drei verschiedenen Zusammensetzungen und zwei Dicken aufgeführt. Für Zellen mit Kathoden von 40  $\mu\text{m}$  Dicke, beträgt die Zunahme des flächenspezifischen Grenzflächenwiderstandes das 1,5-fache des Widerstandes in Zellen mit Kathoden von 100  $\mu\text{m}$  Dicke. Dies wurde für zwei verschiedene Zusammensetzungen ermittelt. Hingegen wird der Anstieg des flächenspezifischen Grenzflächenwiderstandes nicht durch die Zusammensetzung der Kathode beeinflusst. Die Unabhängigkeit des Widerstandes von der Zusammensetzung unterstützt die Erkenntnis, welche durch die Betrachtung der effektiven Kapazität erhalten wurde, dass es sich nicht um einen Widerstand an der Oberfläche der LFP-Partikel handelt. Ebenfalls weisen die Widerstände von Zellen mit den in Abbildung 55 aufgeführten Kathoden, alle effektive Kapazitäten im Bereich von  $10^{-6}$  F auf, welche für einen Widerstand an der Grenzfläche zu einer benachbarten Schicht sprechen. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Kathodendicke muss folglich andere Gründe haben.

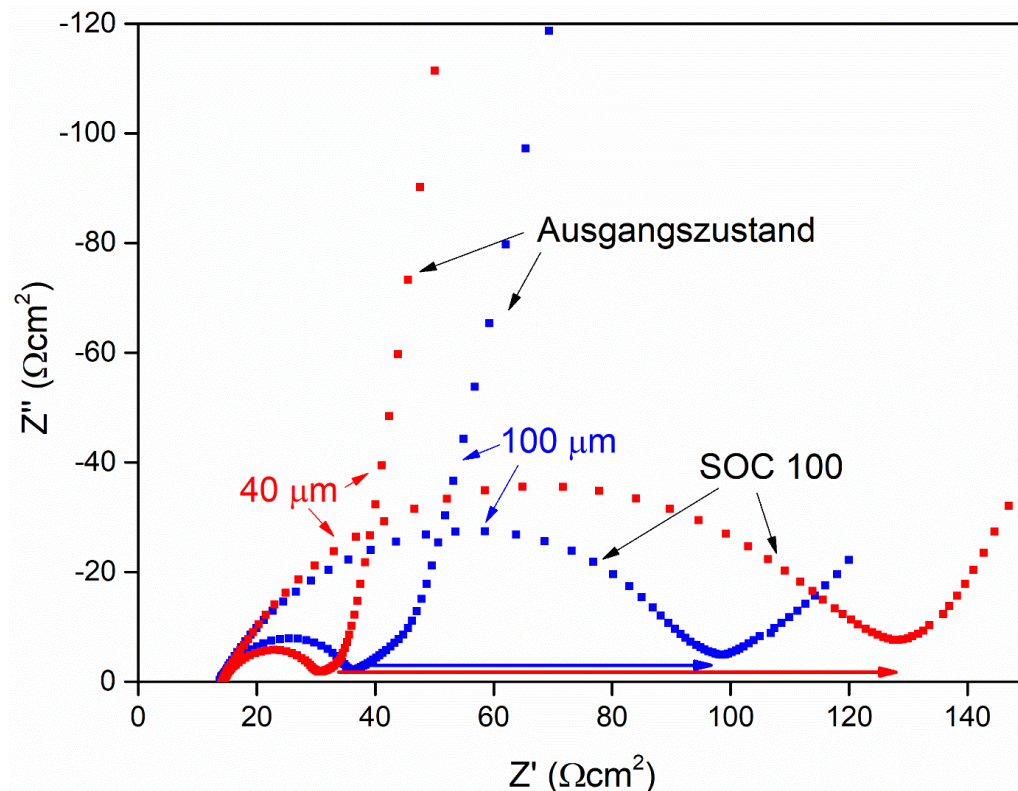


Abbildung 54. Nyquistplot von Vollzellspektren mit Kathoden eines LFP Anteils von 50,2 Gew.-% und unterschiedlicher Dicke. Die Spektren des Ausgangszustandes und nach dem ersten Ladevorgang sind dargestellt. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

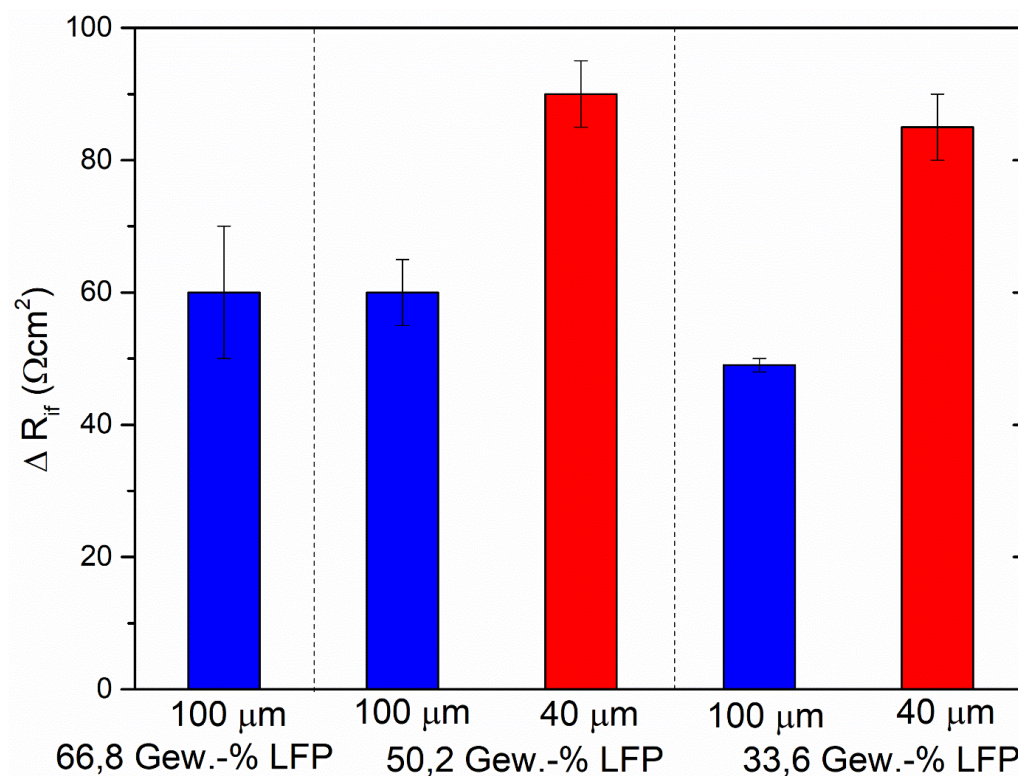


Abbildung 55. Differenz der flächenspezifischen Grenzflächenwiderstände zwischen dem Ausgangszustand und nach dem ersten Ladevorgang für Vollzellen mit verschiedenen Kathoden. Es sind Mittelwerte aus je mindestens drei Zellen der gleichen Kathode aufgeführt.

---

## Zellen mit chemisch delithiierten Kathoden

Um aufzuklären ob der Anstieg des Grenzflächenwiderstandes direkt mit dem Ladevorgang zusammenhängt und um die aus den Zellen mit Referenzelektroden design gewonnenen Spektren geladener Kathoden zu verifizieren, wurden Zellen aus Kathoden mit chemisch delithiiertem LFP (FP) aufgebaut (siehe 3.3).

In kathodensymmetrischen Zellen lässt sich wie in 5.1.1 beschrieben, das reine Spektrum der Kathodenhalbzelle aufnehmen. Der Einfluss der Anode oder der Referenzelektrode wird auf diese Weise ausgeschlossen.

In Abbildung 56 sind die Spektren der kathodensymmetrischen Zellen dargestellt, welche entweder zwei LFP Kathoden im Ausgangszustand (rot) oder zwei chemisch delithiierten Kathoden (FP, schwarz) enthalten. Die Spektren unterscheiden sich im Frequenzbereich oberhalb von 100 Hz nicht. Der detektierte Grenzflächenwiderstand von etwa  $5 \Omega\text{cm}^2$  ist im Spektrum der FP Kathoden und im Ausgangsspektrum der LFP Kathoden allein auf den Kontaktwiderstand zur Polymerschicht, wie in 6.1.2 beschrieben, zurückzuführen. Bei niedrigeren Frequenzen unterscheiden sich die Spektren der beiden kathodensymmetrischen Zellen. Zellen mit zwei LFP-Kathoden weisen einen hohen Imaginärteil der Impedanz auf, entsprechend dem in Abbildung 51 dargestellten blockierenden Verhalten. Für die Zelle mit zwei FP Kathoden werden etwas geringe imaginäre Impedanzen gemessen. Dies entspricht dem niederfrequenten Verhalten, welches für elektrochemisch geladene Kathoden bei SOC 100 bestimmt wurde (siehe Abbildung 51).

Ebenfalls wurden Vollzellen mit Referenzelektrode charakterisiert. Eine dieser Zellen wurde mit einer LFP Kathode aufgebaut, welche *in situ* elektrochemisch geladen wurde. Eine weitere Vollzelle enthält eine chemisch delithiierte FP Kathode im Ausgangszustand. Kathodenspektren dieser Zellen sind ebenfalls in Abbildung 56 dargestellt (blau und grau). Der Grenzflächenwiderstand im dargestellten Spektrum der elektrochemisch geladenen Kathode (blau) ist geringer als der, der chemisch geladenen Kathode (grau). Jedoch weisen beide, aus Zellen mit Referenzelektroden erhaltenen Spektren, deutlich höhere Grenzflächenwiderstände auf als die kathodensymmetrischen Zellen. Die Spektren von Vollzellen ohne Referenzelektrode, welche hier nicht dargestellt sind, mit entweder chemisch oder elektrochemisch geladenen Kathoden, zeigen vergleichbare Grenzflächenwiderstände. Ein Einfluss der Referenzelektrode ist also auszuschließen.

Da der Grenzflächenwiderstand der chemisch geladenen Kathode (Abbildung 56, grau) größer ist, als der Grenzflächenwiderstand der elektrochemisch geladenen Kathode (blau) zeigt, dass der hohe Grenzflächenwiderstand nicht vom elektrochemischen Ladevorgang abhängt. Vermutlich findet eine irreversible Reaktion statt, sobald FP zum ersten Mal in der Zelle vorliegt.

Allerdings wird im Spektrum der kathodensymmetrischen Zelle mit FP dieser Widerstand nicht detektiert.

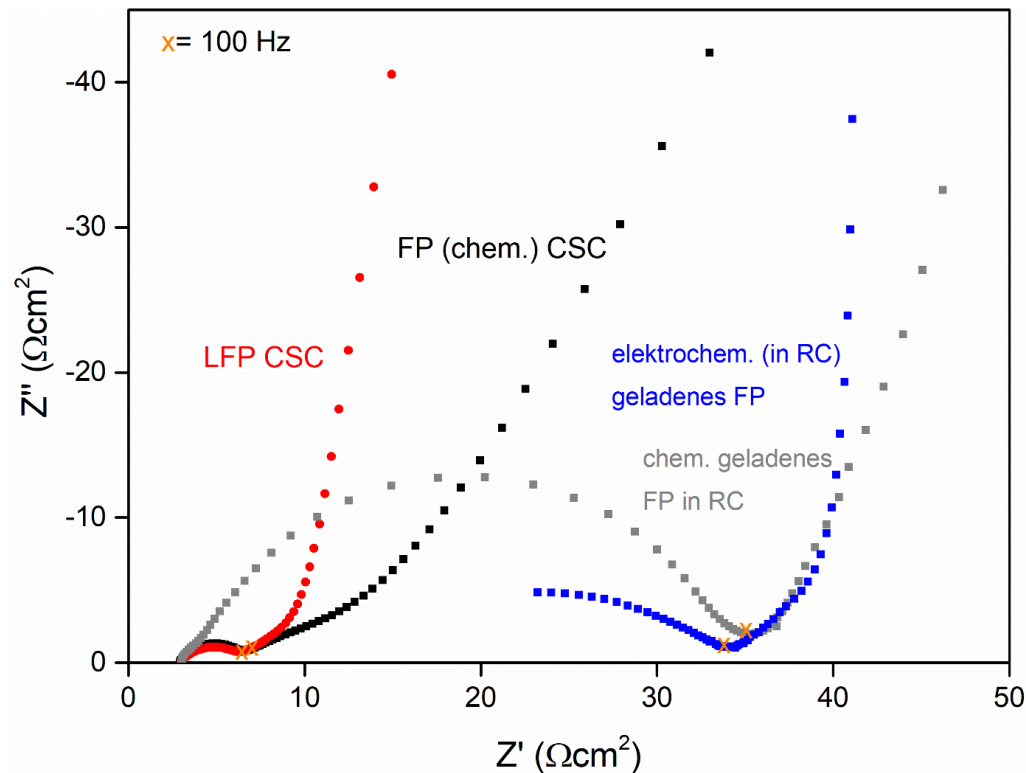


Abbildung 56. Spektren kathodensymmetrischer Zellen (CSC) aus Kathoden mit chemisch delithiiertem (L)FP (66,8 Gew.-% LFP, 100  $\mu\text{m}$  Dicke) im Vergleich zu LFP im Ausgangszustand (66,8 Gew.-% LFP, 100  $\mu\text{m}$  Dicke). Diese werden mit Spektren elektrochemisch geladener Kathoden (66,8 Gew.-% LFP, 100  $\mu\text{m}$  Dicke) und chemisch geladener Kathoden (66,8 Gew.-% LFP, 55  $\mu\text{m}$  Dicke) aus Vollzellen mit Referenzelektrode (RC) verglichen. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

Um auszuschließen, dass ein Artefakt der Referenzelektrode das Kathodenspektrum beeinflusst, wurde eine kathodensymmetrische Zelle mit Referenzelektrode (CRC) aus je einer LFP und einer FP Kathode aufgebaut. Dieser Aufbau ist in Abbildung 57 schematisch dargestellt.

In dieser Zelle lässt sich sowohl das Spektrum der FP Kathode ohne Einfluss der Lithium-Anode messen, als auch die LFP Kathode ohne einen Einfluss der Lithium-Anode laden. Das hieraus erhaltene Ausgangsspektrum der FP Elektrode ist vergleichbar mit dem in klassischen kathodensymmetrischen Zellen gemessenen Spektrum (siehe Abbildung 58). Nach dem Ladevorgang der ursprünglichen LFP Kathode in dieser Zelle ist der irreversible Widerstandsanstieg nicht zu beobachten (Abbildung 58, blau). Folglich hängt der Widerstandsanstieg nicht mit der Referenzelektrode zusammen und ist nur zu beobachten, wenn eine Lithumanode in der Zelle vorhanden ist.

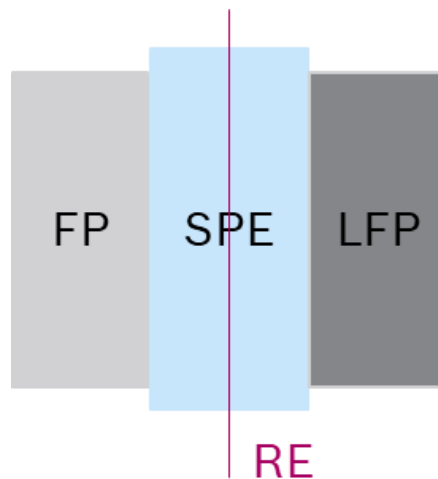


Abbildung 57. Schematischer Aufbau einer kathodensymmetrischen Zelle mit Referenzelektrode. Bei einer der Kathoden handelt es sich um eine mit LFP Pulver hergestellte, bei der anderen um eine Kathode welche mit delithiertem (L)FP Pulver hergestellt wurde.

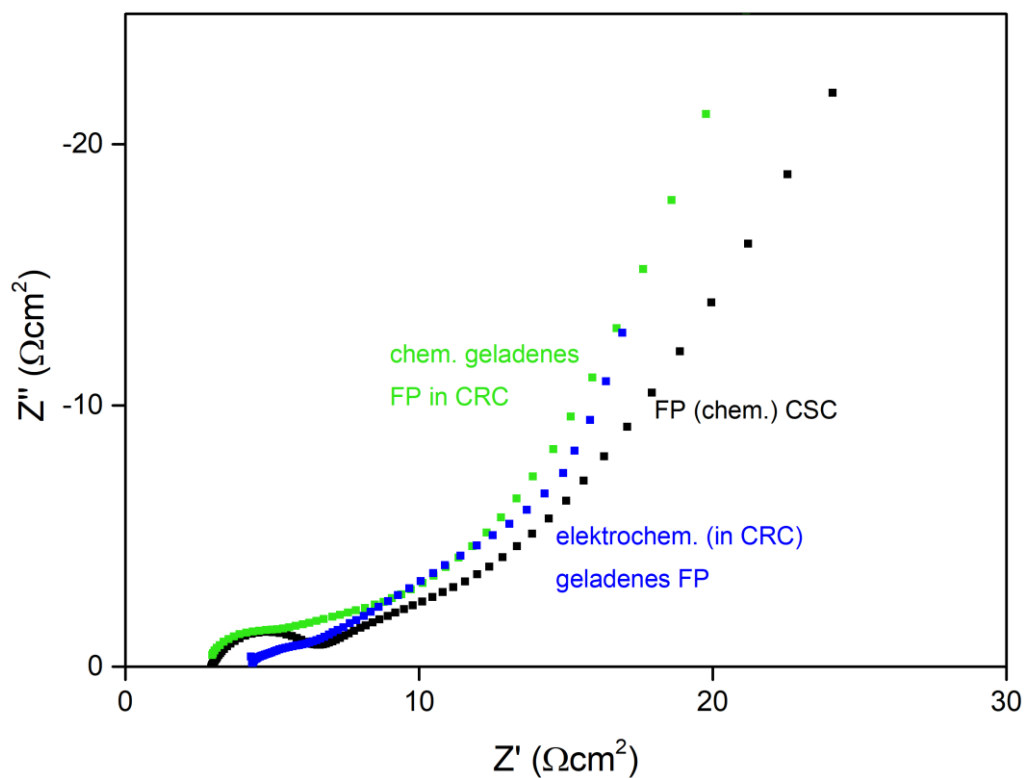


Abbildung 58. Nyquistplot von Kathodenspektren mit FP-Kathoden. Das schwarze Spektrum wurde in einer klassischen kathodensymmetrischen Zelle (CSC) gemessen, das grüne Spektrum in einer kathodensymmetrischen Zelle mit Referenzelektrode (CRC). Diese enthält neben der FP Kathode eine LFP Kathode im Ausgangszustand. Diese LFP-Kathode wurde in der CRC geladen, das Spektrum im geladenen Zustand (FP) ist in blau dargestellt. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

---

## **Zellen mit minimiertem Widerstand zum SPE**

Die starke Überlagerung des irreversiblen Grenzflächenwiderstandes mit dem Widerstand zwischen SPE und Kathode verhindert das genaue Fitten der beiden Widerstände auch in reinen Kathodenspektren aus Zellen mit Referenzelektrode. In Zellen mit aufkalandriertem SPE, welche nahezu keinen Widerstand an der Grenzfläche Kompositkathode/SPE im Ausgangszustand aufweisen (siehe 6.1.2) ist der Widerstandsanstieg nach dem ersten Ladevorgang deutlich höher als in Zellen, in welchen der Kontakt durch einen Pressprozess hergestellt wurde. Für Zellen mit Kathoden mit 50,2 Gew.-% LFP und 100  $\mu\text{m}$  Dicke, welche mittels des Kalandrierprozesses behandelt wurden, wurde ein  $\Delta R_{\text{if}}$  von 400  $\Omega\text{cm}^2$  ermittelt. Damit handelt es sich um einen um ein fünffaches höheren Widerstandsanstieg im Vergleich zu Zellen, in welchen die Schichten nicht mittels Kalandrieren verbunden wurden. Der Ausgangswiderstand ist in den kalandrierten Zellen jedoch geringer (siehe 6.1.2).

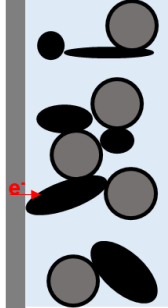
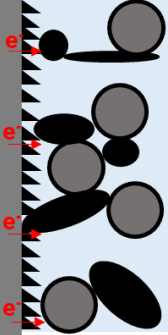
## **Zellen mit unbeschichtetem Aluminium als Stromableiter**

Wie in 6.1.1 erläutert, weisen Vollzellen mit unbeschichtetem Aluminium als Stromableiter einen Grenzflächenwiderstand auf, welcher stark von der Anbindung des Leitnetzwerkes der Kathode an den Stromableiter abhängt. Tabelle 12 sind die Veränderungen des Grenzflächenwiderstandes während der Alterung bei 80 °C und während des Zyklierens sowohl für Zellen mit unbeschichteter Aluminiumfolie, als auch für Zellen mit kohlenstoffbeschichteter Al-Folie aufgeführt.

Für Zellen mit 33,6 Gew.-% LFP und unbeschichteter Al-Folie als Stromableiter zeigt sich ein starker Anstieg des Grenzflächenwiderstandes durch den ersten Ladevorgang. Während weiterer Zyklen steigt dieser kontinuierlich an. Da sich dieser kontinuierliche Anstieg für Zellen mit C-beschichteter Al-Folie nicht beobachten lässt, handelt es sich beim Anstieg des Grenzflächenwiderstandes in Zellen mit unbeschichteter Al-Folie als Stromableiter um einen anderen Prozess als der, welcher für die Zellen mit kohlenstoffbeschichteter Aluminiumfolie beobachtet wird.



Tabelle 12. Überblick über das Verhalten des geometrischen Grenzflächenwiderstandes bei Alterung und Zyklierung von Vollzellen mit verschiedenen Aluminiumfolien und Kathodenzusammensetzungen.

Art der Al-Folie und LFP-Anteil der Kathode	Schema	24 h Alterung bei 80 °C (EIS Messungen alle 2 Stunden)	Erster Ladevorgang mit C/50	Weiteres Zyklieren
Unbeschichtete Aluminiumfolie, 33,6 Gew.% LFP		Anstieg IF-Widerstand zu Al: 100-200 $\Omega\text{cm}^2$	Anstieg IF-Widerstand Vollzelle: 2 - 6 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	Weiterer Anstieg IF-Widerstand
C-beschichtete Aluminiumfolie, unterschiedliche Zusammensetzungen und Dicken		Kein EIS Anstieg	Anstieg IF-Widerstand Kathodenseite: 50 - 400 $\Omega\text{cm}^2$	Kein weiterer Anstieg

### Zellen mit flüssig prozessierten Kathoden

Um zu untersuchen, ob der Anstieg des Grenzflächenwiderstandes mit der Prozessierung der Kathoden zusammenhängt, wurden Zellen mit Kathoden, welche über einen lösungsmittelbasierten Prozess hergestellt wurden, charakterisiert. Während des Ladens dieser Zellen, lässt sich eine reversible Veränderung des *charge transfer* Widerstandes beobachten, jedoch ist kein zusätzlicher, irreversibler Grenzflächenwiderstand detektierbar.

### XPS Analysen der Kathodenoberfläche

Wie in 6.1.1 beschrieben, wurde anhand der C1s Spektren auf der Oberfläche einer kalandrierten Kompositkathode zersetztes LiTFSI detektiert. Im S2p Spektrum (Abbildung 41) wird neben dem, dem LiTFSI zuzuordnenden Signal bei 168,8 eV ( $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ ) (vgl. Abbildung 29) an der Oberfläche der Kompositkathode eine weitere  $\text{S}2\text{p}_{3/2}$  Emission bei 164,2 eV detektiert. Dies weist darauf hin, dass eine zweite Schwefelkomponente vorhanden ist, welche in einem geringeren Oxidationszustand vorliegt als der Schwefel im LiTFSI. Das Verhältnis der beiden Emissionen ist 4:1. Die Verhältnisse der einzelnen Komponenten an der Oberfläche der kalandrierten Kathode sind in Tabelle 9 (6.1.1) dargestellt.

---

Im F1s Spektrum ist nur eine Fluor Komponente zu erkennen. Diese Emission entspricht der CF<sub>3</sub>-Gruppe. Der Anteil an Kohlenstoff, welcher der CF<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnen ist, ist hier deutlich geringer als aufgrund der F1s Emission erwartet. Es liegt ein Verhältnis von 1:16 zwischen C1s, welches der CF<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnen ist und dem F1s der CF<sub>3</sub>-Gruppe vor (theoretisch: 1:3). Außerdem ist das Verhältnis zwischen dieser dem LiTFSI zuzuordnenden C1s Emission und der dem LiTFSI zuzuordnenden Schwefelkomponente 1:3. Das stöchiometrische, im reinen LiTFSI detektierte Verhältnis ist 1:1. Demzufolge ist deutlich mehr LiTFSI zersetzt, als es durch die Schwefelemissionen zu erkennen ist. Bezogen auf die gesamte Schwefelemission liegen nun 3/4 des Kohlenstoffs aus dem LiTFSI in einer geringer oxidierten Form vor.

Dies lässt vermuten, dass 3/4 des LiTFSI durch die Prozessierung zersetzt werden. Es entstehen unterschiedliche Zersetzungsprodukte. Eines dieser Produkte enthält Schwefel ähnlich oxidiert wie im LiTFSI, ein anderes Produkt enthält eine weniger oxidierte Form des Schwefels. Diese Zersetzung wird durch den Kalandriervorgang ausgelöst. Bei XPS-Messungen an einem nicht kalandrierten Kathodenpressling lassen sich keine Zersetzungsprodukte detektieren. Ebenfalls werden im Inneren der Kathode nur geringfügig Zersetzungsprodukte des LiTFSI detektiert. Die Zersetzungstemperatur des reinen LiTFSI liegt bei 333 °C.<sup>128</sup> Allerdings liegt das LiTFSI in der Kathode gelöst vor und es wird während der Kalandrierung bei 100 °C ein hoher Druck ausgeübt, wodurch die Zersetzung oder eine Reaktion des LiTFSI mit anderen vorhandenen Komponenten ausgelöst werden kann.

An den Oberflächen der kalandrierten Kathoden wurde in den XPS-Übersichtsspektren ein Signal bei 102,3 eV detektiert. Diese Komponente macht etwa 3 % der Mischung aus. Dieses Signal wird dem Si2p zugeordnet und entspricht einer im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> geringfügig weniger oxidierten Komponenten. SiO<sub>2</sub> weist laut Literatur eine Bindungsenergie von 103,3 eV auf.<sup>129</sup> Da diese Komponente ebenfalls nur an der Oberfläche und nur nach dem Kalandriervorgang zu finden ist, wird davon ausgegangen, dass sie durch den Kalandriervorgang zu begründen ist. Sie wird vermutlich durch die beim Kalandrieren verwendete silikonisierte Mylarfolie auf die Kathoden aufgebracht. Daher handelt es sich bei der abgeschiedenen Komponente mit großer Wahrscheinlichkeit um ein Silikon. Die bestimmte Bindungsenergie stimmt mit der Si2p<sub>3/2</sub> Emission eines Silikons überein.<sup>130</sup> Der Gehalt an Si an der Oberfläche steigt umso dünner die Kathode ist, je häufiger also der Kalandriervorgang wiederholt wurde. Es wurden 2,25 % Si auf einer 100 µm dicken Kathode detektiert und 7 % auf einer 40 µm dicken Kathode.



---

## REM/EDX Analysen

Um die Existenz einer möglichen Reaktionsschicht an der Grenzfläche zwischen der Kompositkathode und dem Aluminium-Stromableiter zu untersuchen, wurde an dem in Abbildung 17 dargestellten Querschnitt einer gealterten Vollzelle REM-EDX-Analysen durchgeführt.

Wie in 6.1.1 dargestellt, ist die Kohlenstoffbeschichtung der Aluminiumfolie mittels REM-EDX nachweisbar. Außer dieser Schicht ist an dieser Grenzfläche zwischen Kompositkathode und Al-Folie mittels der REM-Untersuchungen keine weitere Zwischenschicht nachweisbar. Keines der mittels EDX detektierten Elemente reichert sich an dieser Grenzfläche an.

In der Nähe der Grenzfläche zum Aluminium-Stromableiter wurde in dieser Kathode ein  $2\mu\text{m}$  großer Partikel detektiert. In diesem Partikel wurde mittels EDX Silizium und Sauerstoff nachgewiesen (Anhang, Abbildung 82). Daher handelt es sich hierbei vermutlich um ein Siliziumoxidpartikel. Auch im EDX-Mapping der Kompositkathode im Ausgangszustand (Anhang, Abbildung 81) wird Silizium detektiert.

## Zellen mit unterschiedlicher PEO Partikelgröße

Laut Herstellerdatenblatt<sup>131</sup> enthält das eingesetzte PEO zwischen 0,8 Gew.-% und 3 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , welches als Rieselhilfsmittel hinzugefügt wird. Um einen möglichen Einfluss, des durch das PEO eingebrachten Siliziums auf den Grenzflächenwiderstand zu untersuchen, wurden drei Fraktionen unterschiedlicher Partikelgröße mittels eines Siebvorgangs aus dem standardmäßig verwendeten PEO erhalten. Zur ersten Fraktion gehören alle PEO Partikel mit einer Partikelgröße kleiner als  $50\mu\text{m}$  (Fraktion 50), die zweite Fraktion besteht aus Partikeln mit einer Partikelgröße größer als  $50\mu\text{m}$  und kleiner als  $100\mu\text{m}$  (Fraktion 100) und die dritte Fraktion aus Partikeln mit einer Partikelgröße größer als  $100\mu\text{m}$ , jedoch kleiner als  $150\mu\text{m}$  (Fraktion 150). Mittels Gel-Permeations-Chromatographie wurde festgestellt, dass die Molekulargewichtsverteilung in allen Fraktionen identisch ist.<sup>132</sup> Die Partikelgröße des zugesetzten  $\text{SiO}_2$  ist zwar nicht dem Herstellerdatenblatt zu entnehmen, jedoch wird vermutet, dass es eine Siliziumanreicherung in einer dieser Fraktionen besteht. Der Si-Gehalt in den einzelnen Fraktionen der PEO Partikel unterschiedlicher Größe wurde mittels ICP-OES bestimmt. Hieraus wurde die Menge an  $\text{SiO}_2$  berechnet. In der Fraktion mit den kleinsten PEO Partikelgrößen (Fraktion 50) bleibt am meisten  $\text{SiO}_2$  zurück (3,29 Gew.-%). Die Fraktion 100 enthält 1,88 Gew.-% und in der Fraktion 150 werden nur 1,20 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  detektiert.<sup>132</sup>

Diese drei PEO-Fraktionen wurden zur Kathodenherstellung eingesetzt. Es wurden Kathoden mit einer Zusammensetzung von 66,8 Gew.-% LFP und 100  $\mu\text{m}$  Dicke hergestellt. Mit den jeweiligen Kathoden wurden Vollzellen aufgebaut. Der Grenzflächenwiderstand dieser Zellen unterscheidet sich im Ausgangszustand nicht, dieser beträgt für alle drei Kathodenvarianten  $(25 \pm 1) \Omega\text{cm}^2$ .

In Abbildung 59 sind die Widerstandsdifferenzen der Zellen vor und nach dem ersten Ladevorgang dargestellt. Der Widerstand der Zelle mit der Kathode, welche aus PEO der Fraktion 50 hergestellt wurde ist am größten. Mit der Fraktion 150 wurde der geringste Widerstandsanstieg erzielt. Die Zellen mit Kathoden, welche die Fraktion 150 enthalten, verhalten sich vergleichbar zu denen, in welchen die Fraktionen nicht getrennt wurden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Widerstandsanstieg während des ersten Ladevorgangs, stark mit dem Anteil an  $\text{SiO}_2$  in der Kathode korreliert.

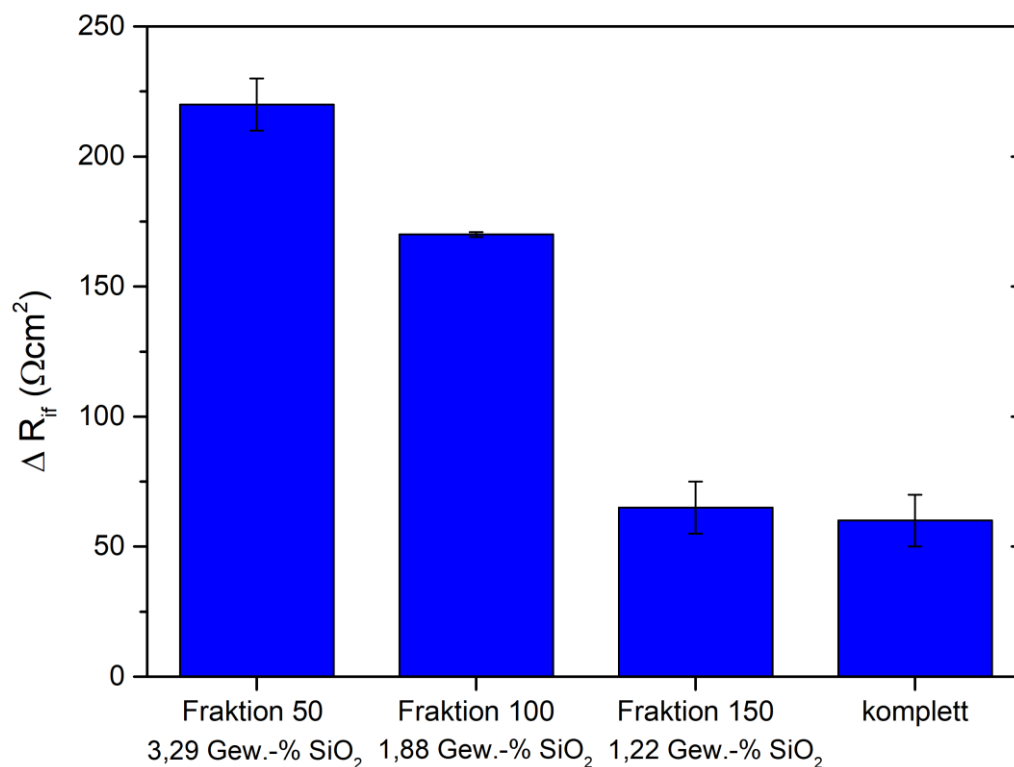


Abbildung 59. Anstieg des  $R_{\text{if}}$  während des ersten Ladevorgangs für Zellen welche Kathoden mit PEO unterschiedlicher Partikelgrößen enthalten. Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der jeweiligen Fraktionen ist aufgeführt. Für jede Fraktion wurden mindestens drei Zellen aufgebaut.

---

### 6.3.2. Auflistung und Diskussion der Einflussfaktoren

Aufgrund der oben aufgeführten vielfältigen Untersuchungsergebnisse lassen sich folgende Informationen über den irreversiblen Widerstand zusammenfassen:

- 1) Der zusätzliche Widerstand tritt in Zellen mit flüssig prozessierten Kathoden nicht auf.
- 2) Aufgrund der ermittelten effektiven Kapazität handelt es sich um einen Widerstand an der geometrischen Oberfläche, also entweder an der Grenzfläche zwischen der Kompositkathode und dem Stromableiter oder an der Grenzfläche zwischen der Kompositkathode und dem Polymerelektrolyten.
- 3) Der Widerstand wird nur in Vollzellen, also in Zellen mit Lithium-Anode beobachtet.
- 4) Der Kalandriervorgang beeinflusst die Kathodenoberfläche und den irreversiblen Prozess.
- 5) Der Widerstand verändert sich mit dem Einsatz von PEO Partikeln unterschiedlicher Größe zur Herstellung der Kathode, welche einen unterschiedlichen SiO<sub>2</sub>-Anteil aufweisen.
- 6) Die als Stromableiter eingesetzte Al-Folie wirkt sich auf den Widerstandsanstieg aus.

Eine Möglichkeit weshalb der Prozess bei den flüssig prozessierten Kathoden nicht auftritt wäre, dass die Lösungsmittel- und Wasserreste, welche über die lösungsmittelbasierte Prozessierung eingebracht werden, die Reaktion unterbinden. Die andere Möglichkeit wäre, dass die Kathoden durch das trockene Prozessieren so modifiziert werden, dass eine Reaktion dadurch ermöglicht wird.

Der Widerstand tritt erst nach dem ersten Ladevorgang und nur in Zellen mit Lithium-Anode auf. Ein Grund hierfür könnten **Verunreinigungen** sein, welche über die Lithiumanode eingebracht werden, bzw. durch Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Lithiumanode und Polymerelektrolyt entstehen. Diese können zur Kathode diffundieren und dort zu einer Reaktion führen.

Die Spektren der Zellen mit chemisch delithiierten Kathoden zeigen, dass der Widerstand schon vor dem ersten Stromfluss in der Zelle vorhanden ist. Dies lässt sich über einen möglichen Kathoden- Anoden-*crosstalk* erklären.

Literaturbekannt ist außerdem die elektrochemische Zersetzung des LiTFSI am Al-Stromableiter bei über 4 V. Die Möglichkeit, dass hohe Stromdichten während des Ladevorgangs auftreten, welche eine lokale Erwärmung verursachen und somit eine Zersetzung begünstigen, wird durch die Zellen mit chemisch delithiierten Kathoden widerlegt. Hier findet kein elektrochemischer Ladeprozess statt und der Widerstand tritt ebenfalls auf.

---

Die **effektive Kapazität** entspricht unter Normierung auf die geometrische Oberfläche der Kapazität einer Grenzfläche. Folglich tritt der Widerstand an einer Grenzschicht an der Oberfläche der Kathode, bzw. an der Grenze zu einer benachbarten Schicht auf. Aufgrund des Einflusses der Art der Aluminiumfolie wird vermutet, dass die Reaktionsschicht sich an der Grenzfläche zum Aluminium befindet.

Der Einfluss der Kathodendicke auf den Widerstand ist nicht über eine veränderte Größe der inneren Grenzfläche erklärbar. Bei dünneren Kathoden ist der irreversible Widerstand stärker ausgeprägt. Die Oberflächen dieser Kathoden unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung aufgrund des häufiger durchgeführten Kalandriervorgangs.

Ebenfalls wird bei Zellen mit aufkalandriertem SPE ein zusätzlicher Kalandriervorgang durchgeführt und auch hier wird ein höherer irreversibler Widerstand detektiert.

**XPS-Spektren** zeigen, dass die chemische Zusammensetzung der Kathodenoberflächen maßgeblich durch den **Kalandriervorgang** bestimmt wird. Dieser wird, wie in 3.1.2 beschrieben, mit silikonisierten PET Folien (Mylar) durchgeführt, wodurch sich siliziumhaltige Verbindungen an der Oberfläche abscheiden.

Zudem wird in den XPS-Spektren der Messungen an der Oberfläche der Kathoden im S2p Spektrum ein zusätzliches Signal bei 164,2 eV ( $2p_{3/2}$ ) detektiert. Dieses Signal weist auf Schwefel in einer geringeren Oxidationsstufe als im LiTFSI hin, welches einem **Zersetzungsprodukt des LiTFSI** an der Oberfläche entspricht.

Zellen mit Kathoden in welchen **PEO Partikel unterschiedlicher Größe** eingesetzt wurde, unterscheiden sich ebenfalls im Siliziumgehalt. Die Zellen mit Kathoden mit PEO der Fraktion 50 weisen den größten Grenzflächenwiderstand nach dem Ladevorgang auf (Abbildung 59). Dies erklärt den Unterschied des Widerstandsanstiegs in Zellen mit Kathoden, welche mit PEO Partikeln unterschiedlicher Größe hergestellt wurden und bestätigt, dass sich der Siliziumgehalt auf den irreversiblen Widerstand auswirkt.

Die ToF-SIMS Analysen (siehe Anhang) weisen ebenfalls auf eine solche Zersetzung des LiTFSI an der Grenzfläche zum Aluminium hin. In einer dünnen Kathode ( $23\ \mu\text{m}$ ), welche mit kohlenstoffbeschichteter Aluminiumfolie zyklert wurde, konnte kein LiTFSI in der oberen Hälfte der Kathode mehr nachgewiesen werden. Die Zelle mit dieser Kathode zeigte in den Impedanzmessungen den diskutierten Widerstandsanstieg. In der Kathode einer Zelle, welche während des Zyklrierens keinen Widerstandsanstieg aufwies, konnte mittels ToF-SIMS nach der Zyklisierung über die gesamte Kathodendicke LiTFSI nachgewiesen werden.

---

Der irreversibel auftretende Widerstand korreliert mit dem Verhältnis an zersetztem oder abreagiertem LiTFSI. Es wird also ein höherer Widerstand gemessen, wenn mehr zersetztes LiTFSI auf der Kathodenoberfläche mittels XPS detektiert wird.

Möglich ist außerdem, dass sowohl durch die Kohlenstoffbeschichtung, als auch durch das Siliziumoxid Wasser an der Grenzfläche eingebracht wird. Ein Einbringen von Wasser durch die Silikone der Mylarfolie wird nicht vermutet, allerdings kann hier ein höherer Wasseranteil in der Kathode durch ein längeres Verarbeiten im Trockenraum während des Kalandrierprozesses verursacht werden. Daher müssen nicht zwingend die Materialien selbst katalysierend wirken, sondern die Reaktion kann auch durch eingebrachtes Wasser katalysiert werden.

### **6.3.3. Diskussion eines möglichen Reaktionsmechanismus**

Aufgrund der diskutierten Ergebnisse lässt sich kein eindeutiger Reaktionsmechanismus für das Auftreten des irreversiblen Widerstandes aufstellen. Jedoch wurden vielfältige Faktoren ermittelt, welche alle in Zusammenhang zum detektierten Widerstandsanstieg stehen. Hierbei handelt es sich um zersetztes LiTFSI und Siliziumverbindungen an der Kathodenoberfläche, eine C-Beschichtung auf der Aluminiumfolie und Reaktionsprodukte von der Anode. Ein möglicher Reaktionsmechanismus könnte sein:

Aufgrund der, während des Kalandrierprozesses ausgeübten, hohen Drücke und Spannungen zersetzt sich LiTFSI an der Oberfläche der Kathoden. Umso häufiger der Kalandriervorgang durchgeführt wird, desto mehr Zersetzungsprodukte lassen sich mittels XPS detektieren.

Im Ausgangszustand einer Zelle ist kein Einfluss des Kalandrierprozesses mittels EIS zu detektieren. Folglich wirken sich die, während des Kalandrierens entstandenen, Zersetzungsprodukte nicht auf den Widerstand der Zelle aus, es liegt also keine deckende Schicht vor.

Liegt nun eine Spannung von über 3,4 V an der Kathode an und wandern außerdem Reaktionsprodukte von der Lithiumanode zur Kathode, bildet sich eine Reaktionsschicht aus. Der Widerstand dieser Schicht lässt sich als zusätzlicher Widerstand mittels EIS detektieren. Siliziumoxid auf der Kathodenoberfläche und die Kohlenstoffbeschichtung der Aluminiumfolie katalysieren diese Reaktion. Eine solche Reaktionsschicht ist schematisch in Abbildung 60 dargestellt.

$\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiN}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{LiSO}_2\text{F}\dots$

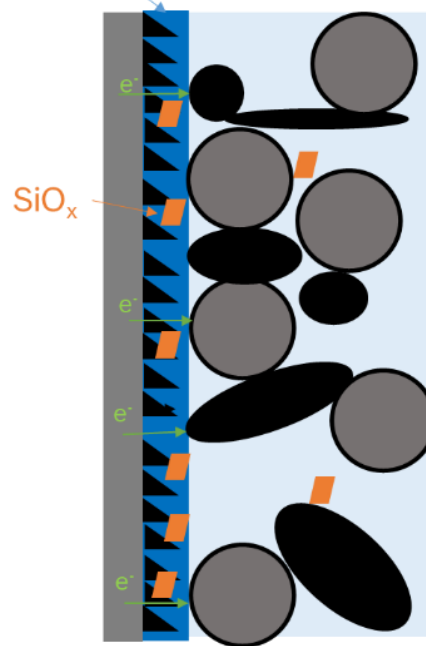


Abbildung 60. Schematische Vorstellung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche Kompositkathode/ Stromableiter.

---

## 7. Charakterisierung der kathodeninternen Grenzfläche

---

Das folgende Kapitel beinhaltet die Charakterisierung der kathodeninternen Grenzfläche, also der Grenzfläche zwischen den LFP bzw. FP-Partikeln und dem PEO-LiTFSI Katholyten.

An dieser Grenzfläche tritt der in Abbildung 52 erkennbare *charge transfer* Widerstand auf. Um Informationen über die Herkunft dieses Widerstandes zu erhalten wird diese Grenzfläche zunächst mittels XPS-Grenzflächenexperimenten charakterisiert. Im Anschluss erfolgt die SOC-abhängige Charakterisierung des an dieser Grenzfläche auftretenden *charge transfer* Widerstandes mittels EIS.

### 7.1. Untersuchung Reaktivität und Bildung der Grenzflächen mittels XPS

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Grenzflächenexperimente vorgestellt. Bei diesen Experimenten werden dünne Schichten von PEO und LiTFSI auf eine LFP-Dünnschicht und auf gepresstes LFP und FP Pulver aufgebracht. Mittels Photoelektronenspektroskopie werden die sich bildenden Grenzflächen zwischen diesen Materialien untersucht.

#### 7.1.1. Grenzflächenexperiment PEO auf gesputtertes LFP

##### Grenzflächenexperiment bei Raumtemperatur

Zu Beginn des Grenzflächenexperiments wurde eine LFP Schicht, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, auf ein TiN Substrat aufgebracht und mittels XPS charakterisiert. Die für dieses Experiment verwendete LFP Schicht wurde nicht getempert, da ihre Dicke zu gering war, um eine Migration der Titan-Ionen an die Oberfläche auszuschließen. Auf diese Schicht wurde unter jeweiliger Verdopplung der Aufdampfdauer PEO mit den in Tabelle 3 angegebenen Parametern aufgedampft. Nach jedem Schritt wurde die Oberfläche mittels XPS charakterisiert. Die hierbei aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Spektren im Bereich der Li1s Emission sind nicht dargestellt, da hier aufgrund der Überlagerung (siehe Abbildung 27) keine Unterscheidung zwischen der Li1s und der Fe3p Emission möglich ist.

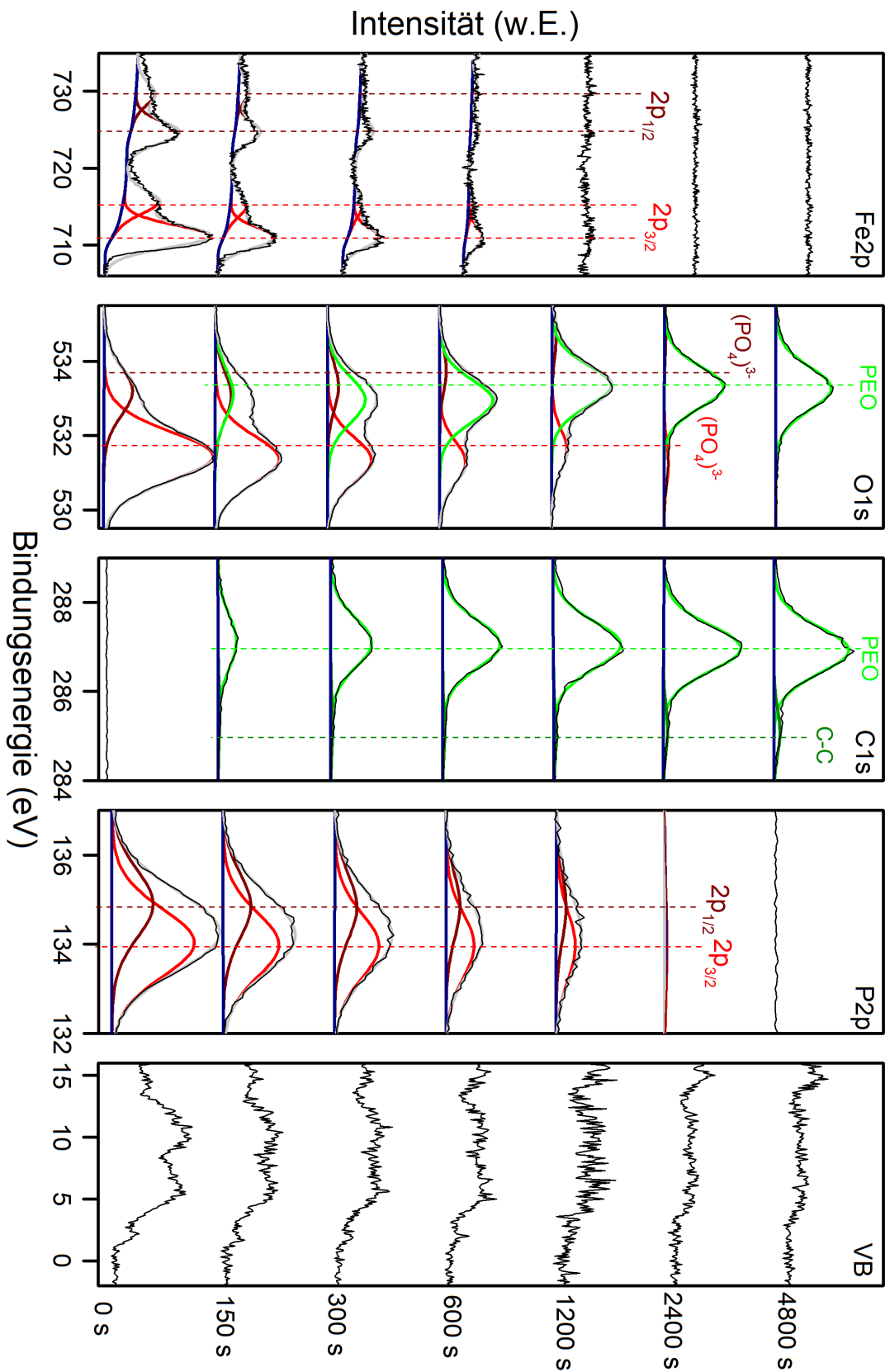


Abbildung 61. Photoemissionsspektren der Abscheidung von PEO auf LFP. Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. Am rechten Rand sind die jeweiligen Depositionszeiten des PEO angegeben.



---

Während des Aufdampfprozesses zeigt sich, wie erwartet, eine Abschwächung der Phosphor- und Eisensignale mit fortschreitender PEO Abscheidung. Im Fe2p Spektrum lassen sich auch unter Bildung eines Differenzspektrums zwischen dem Fe2p Spektrum der LFP Dünnschicht und dem Fe2p Spektrum nach 150 s PEO Deposition (siehe Anhang, Abbildung 88) keine Anzeichen auf eine Veränderung des Oxidationszustandes erkennen.

Mit fortschreitendem Aufdampfprozess wächst das C1s Signal des PEO bei 286,6 eV.<sup>116</sup> Im C1s Spektrum ist im Ausgangszustand der LFP Schicht keine Emission zu erkennen. Neben dem, dem PEO zuzuordnenden Signal lässt sich ab der ersten Deposition eine kleine Komponente bei 284,9 eV detektieren. Da sich kein Maximum der Komponente an der Grenzfläche detektieren lässt, kann ausgeschlossen werden, dass es sich um ein Reaktionsprodukt an der Grenzfläche handelt. Diese Komponente wächst nicht proportional zur PEO Abscheidung (siehe Abbildung 62). Hierbei handelt es sich folglich nicht um ein während der PEO Verdampfung entstehendes Zersetzungsprodukt. Es ist wahrscheinlich, dass es sich um Kohlenstoffadsorbate aus dem System handelt.

Sauerstoff ist sowohl in LFP als auch in PEO enthalten, jedoch weist er für die beiden Materialien unterschiedliche Bindungsenergien auf (531,5 eV für LFP und 532,9 eV für PEO).<sup>116</sup> Daher lässt sich über die Beobachtung des O1s Spektrums das Verhältnis der beiden Materialien bestimmen. Das Verhältnis der beiden, dem LFP zuzuordnenden O1s Signale wurde für das reine LFP bestimmt und für den Fit der weiteren Spektren konstant gehalten. Dies ist eine Abschätzung, da der Einfluss des PEO auf die PO<sub>4</sub>-Umgebung an der Grenzfläche unbekannt ist.

In Abbildung 63 sind die Verläufe der Signalflächen der jeweiligen Emissionen über die Aufdampfdauer aufgetragen. Die Verläufe der Substratmissionen und der Schichtmissionen sind entgegengesetzt. Die einzelnen Emissionen einer Komponente weichen im Bereich von 500s - 2000 s leicht voneinander ab. Dies ist nicht auf die unterschiedliche Reichweite der Sekundärelektronen, welche abhängig von der Elektronenenergie ist, zurückzuführen. Die Sekundärelektronen des O1s, wie in Abbildung 14 dargestellt, weisen eine weitere Reichweite auf als die des P2p. Daher ist die Abweichung möglicherweise auf eine Verfälschung im Fit der O1s Emissionen zurückzuführen. Während der ersten drei Depositionsschritte lässt sich ein starkes Anwachsen/Abschwächen der Emissionen beobachten. Während der nächsten drei Depositionsschritte ist die Veränderung der Signale deutlich geringer. Für die dem PEO zuzuordnenden Emissionen wird während des letzten Depositionsschrittes sogar ein leichtes Abschwächen beobachtet.

Da alle während des Experiments detektierten Signale entweder LFP oder PEO zugeordnet werden können und die betrachteten Elementspektren keine signifikanten Verschiebungen der Bindungsenergien der Emissionen zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Grenzflächenexperiment keine Reaktion an der Grenzfläche LFP/PEO stattfindet.

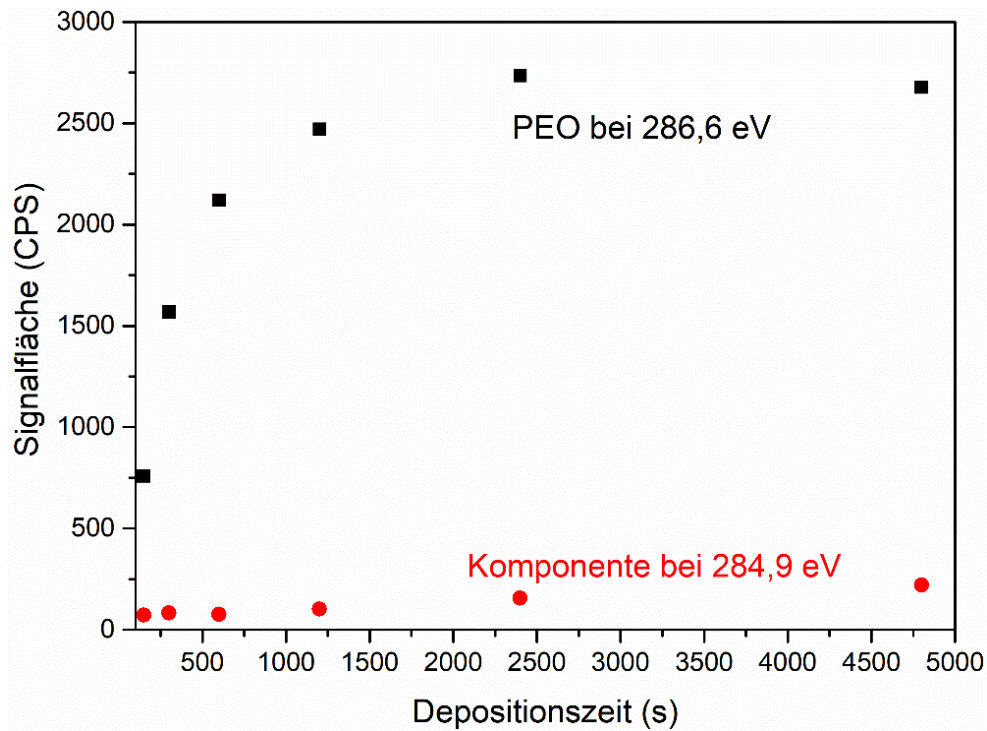


Abbildung 62. Verlauf der Signallächen der C1s Emissionen während der PEO Deposition.

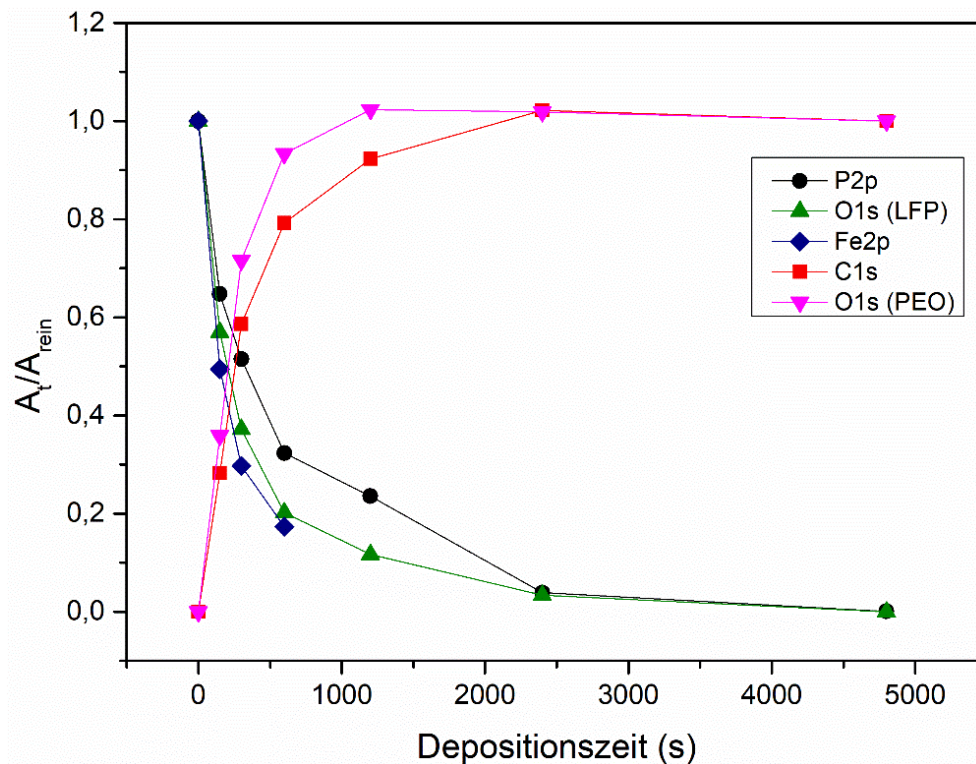


Abbildung 63. Abschwächung und Aufwachsen der jeweiligen Emissionen während der PEO Deposition. Die jeweiligen Signalfächen sind auf die Flächen des reinen Materials normiert.

### Temperaturauswirkung auf die Grenzfläche

Die in dieser Arbeit untersuchten Zellen werden bei 80 °C betrieben und während des Pressvorgangs in der Zellherstellung werden noch höhere Temperaturen erreicht. Daher ist es notwendig die durch das Grenzflächenexperiment erzeugte Grenzfläche zwischen PEO und LFP, ebenfalls höheren Temperaturen auszusetzen und anschließend erneut zu charakterisieren. Hierzu wurde eine noch XPS-transparente Schicht PEO auf LFP aufgedampft und mittels XPS charakterisiert. Diese wurde anschließend für eine Stunde auf 95 °C in Argon-Atmosphäre erhitzt und erneut XPS-Spektren aufgenommen.

Die dem PEO Signal zuzuordnenden Signale weisen nach dem Erhitzen eine etwas geringere Intensität auf als vor dem Erhitzen. Die dem LFP zuzuordnenden Signale weisen hingegen eine etwas höhere Intensität auf. In Abbildung 64 sind exemplarisch die O1s Spektren dargestellt, in welchen Signale von beiden Komponenten erkennbar sind. Entsprechendes Verhalten zeigen auch die Spektren der weiteren Emissionen. Die Veränderung der Signalintensitäten ist auf ein Verdampfen des PEO zurückzuführen. Dabei treten keine Veränderungen in den Bindungsenergien und keine zusätzlichen Komponenten auf, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Grenzfläche auch bei höheren Temperaturen stabil ist. Folglich findet keine Reaktion zwischen LFP und PEO beim Betrieb der Zelle bei 80 °C statt.

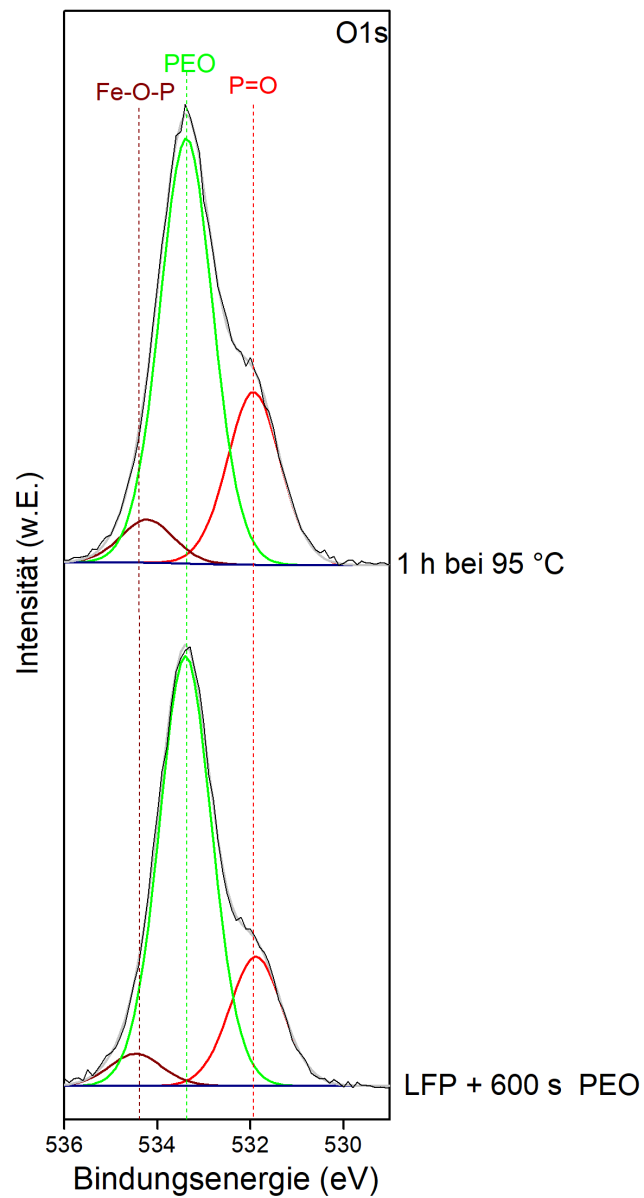


Abbildung 64. O1s Photoemissionsspektren der Abscheidung von PEO auf LFP. Es sind Spektren nach 600 s PEO Evaporation aufgeführt. Das untere Spektrum wurde direkt nach der Evaporation gemessen, das obere Spektrum wurde nach einer Stunde bei 95 °C gemessen. Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt

---

### 7.1.2. Grenzflächenexperiment LiTFSI auf gesputtertes LFP

LiTFSI ist neben PEO die zweite Komponente des Katholyten und dient als Leitsalz. In der Kompositkathode sind LFP und LiTFSI in Kontakt, daher wurde ebenfalls die Grenzfläche zwischen LFP und LiTFSI mittels eines Grenzflächenexperimentes charakterisiert. Hierzu wurde reines LiTFSI mit den in Tabelle 3 angegebenen Parametern, schrittweise auf gesputtertes LFP, aufgedampft (siehe 3.5.2). Die für die einzelnen Schritte verwendeten Zeiten sind in Tabelle 4 angegeben. Die zugehörigen XPS-Spektren sind in Abbildung 65 dargestellt.

Im Fe2p Spektrum ist eine Abschwächung des Signals mit steigender LiTFSI Aufdampfdauer zu erkennen. Da die F1s Emission ein Energie-Verlust-Signal in diesem Bindungsenergiebereich aufweist, lässt sich ab 20 Minuten LiTFSI Deposition das Fe2p Spektrum nicht mehr fitten. Nach 80 Minuten liegt eine dichte LiTFSI-Schicht vor, welche nicht mehr XPS-transparent ist. Daher ist hier nur noch das Verlustsignal der F1s Emission zu erkennen. Hierdurch wird schon ab der ersten LiTFSI Deposition das Fe2p Spektrum überlagert. Im O1s Spektrum ist ein Anstieg des dem LiTFSI zuzuordnenden Signals (532,3 eV) zu erkennen, während die dem LFP zuzuordnenden Signale (531,5 eV und 533,5 eV) abgeschwächt werden.<sup>100, 133</sup>

Im C1s Spektrum wächst neben dem, der CF<sub>3</sub>-Gruppe des LiTFSI zuzuordnenden Signal bei 292,9 eV während der LiTFSI Abscheidung ein weiteres Signal bei 286,8 eV an. Diese Emission, welche auch im Spektrum des reinen, aufgedampften LiTFSI beobachtet wird (siehe Abbildung 29), entspricht der Bindungsenergie der C1s PEO Emission. Da in der Depositionskammer vor diesem Experiment PEO verdampft wurde, verdampfen während der LiTFSI Deposition die vorhandenen PEO Reste, welche sich vermutlich an den Heizdrähten im Tiegel befinden. In Abbildung 66 ist der Intensitätsverlauf der beiden C1s Signale über der Abscheidendauer aufgetragen. Während das dem LiTFSI zuzuordnende Signal mit jeder Abscheidung weiter ansteigt, steigt das zusätzliche Signal während der ersten beiden Depositionen stark an, ab der vierten Deposition sinkt es jedoch. Daher handelt es sich hierbei nicht um ein Nebenprodukt des LiTFSI, welches durch den Verdampfungsprozess entsteht. Jedoch könnte dieser Verlauf einem Reaktionsprodukt, welches an der Grenzfläche entsteht, zugeordnet werden. Die Grenzfläche bildet sich während der ersten Depositionsschritte aus. Allerdings lässt sich diese Emission auch in der auf Kupfer abgeschiedenen Schicht detektieren (siehe

Abbildung 29). Daher erscheint es plausibler, dass es sich bei der Emission bei 286,8 eV um PEO handelt und nicht um ein Reaktionsprodukt. In den letzten Depositionsschritten wird reines LiTFSI abgeschieden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass kein PEO mehr an den heißen Stellen der Kammer vorhanden war. Um die Grenzfläche zu reinem LiTFSI zu untersuchen müsste das Experiment in einer sauberen Kammer wiederholt werden.

---

Während der Aufdampfschritte bei denen sich die Grenzfläche ausbildet, wurde im vorliegenden Experiment folglich PEO und LiTFSI abgeschieden. Bei dem ersten und dem dritten Aufdampfschritt ist das EO:Li Verhältnis 3:1. Beim zweiten Aufdampfschritt 50:1. Ab dem 4. Aufdampfschritt wird nur noch LiTFSI abgeschieden. Daher handelt es sich bei der abgeschiedenen Schicht um eine Schicht welche eine höhere Ähnlichkeit mit dem Polymerelektrolyten aufweist, als es bei reinem LiTFSI der Fall wäre.

Abbildung 67 zeigt das Abschwächen und Aufwachsen der jeweiligen Emissionen von LFP und LiTFSI während des Grenzflächenexperimentes. Die Emissionen des LFP (P2p, Fe2p und der Anteil in O1s) weisen vergleichbare Abklingkurven auf. Die aufwachsenden LiTFSI Emissionen zeigen einen gespiegelten Verlauf. Nach dem vierten Aufdampfschritt weichen die LiTFSI Emissionen stärker voneinander ab. Hier weist die O1s Emission eine um 20 % höhere Signalfläche auf, als die C1s Emission (bezogen auf die reine Emission der Materialien). Jedoch können diese Abweichungen aufgrund der unterschiedlichen Oberflächensensitivitäten bei verschiedenen Bindungsenergien entstehen (siehe 2.5.2).

Während des 5. Aufdampfschrittes zeigen alle Emissionen eine geringere Veränderung als während der vorherigen Schritte. Dies deutet auf eine geringere Aufdampftrate des LiTFSI während dieses Schrittes hin.

Nach erfolgtem Grenzflächenexperiment wurde diese Probe analog zum Vorgehen beim PEO-Grenzflächenexperiment für eine Stunde bei 95 °C ausgelagert. Auch hier zeigte sich, wie schon beim PEO-Grenzflächenexperiment eine Reevaporation des LiTFSI. Die Signale des LFP waren wieder detektierbar. Auch hier trat keine Verschiebung der Bindungsenergien auf.

Diese Experimente zeigen, dass keine Reaktionen zwischen LFP und LiTFSI ablaufen. Folglich sind die Komponenten des Kathodenkomposits im ungeladenen Zustand bei 80 °C stabil.

Für die Signale, welche dem LFP und dem LiTFSI zuzuordnen sind, zeigt sich über den Verlauf des Grenzflächenexperimentes eine leichte Verschiebung der Bindungsenergien. Eine solche Verschiebung kann auf Bandanpassungen zurückgeführt werden und wird im folgenden Unterkapitel diskutiert.

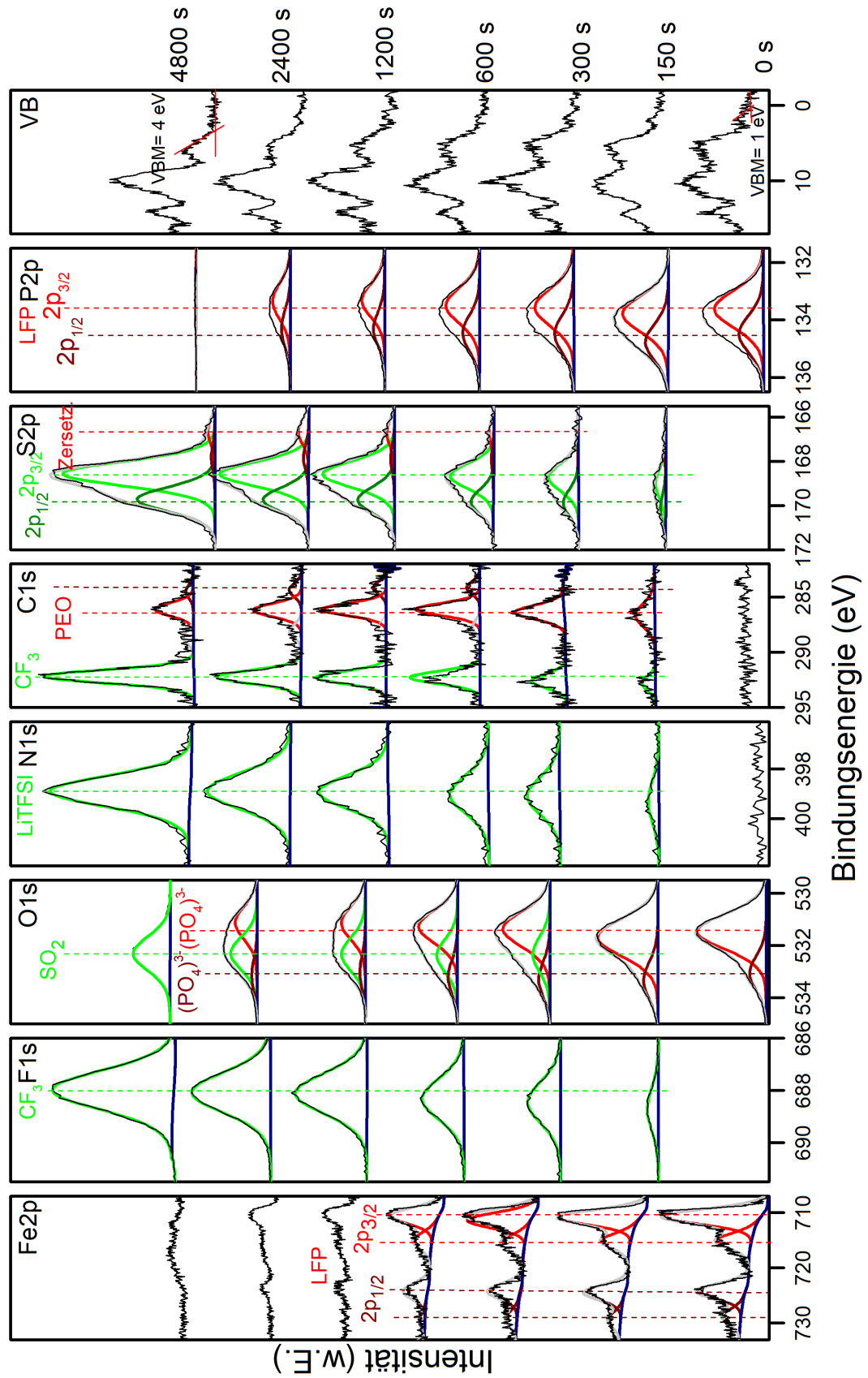


Abbildung 65. Photoemissionsspektren der Abscheidung von LiTFSI auf LFP. Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. Am rechten Rand sind die jeweiligen Depositionszeiten des LiTFSI angegeben.



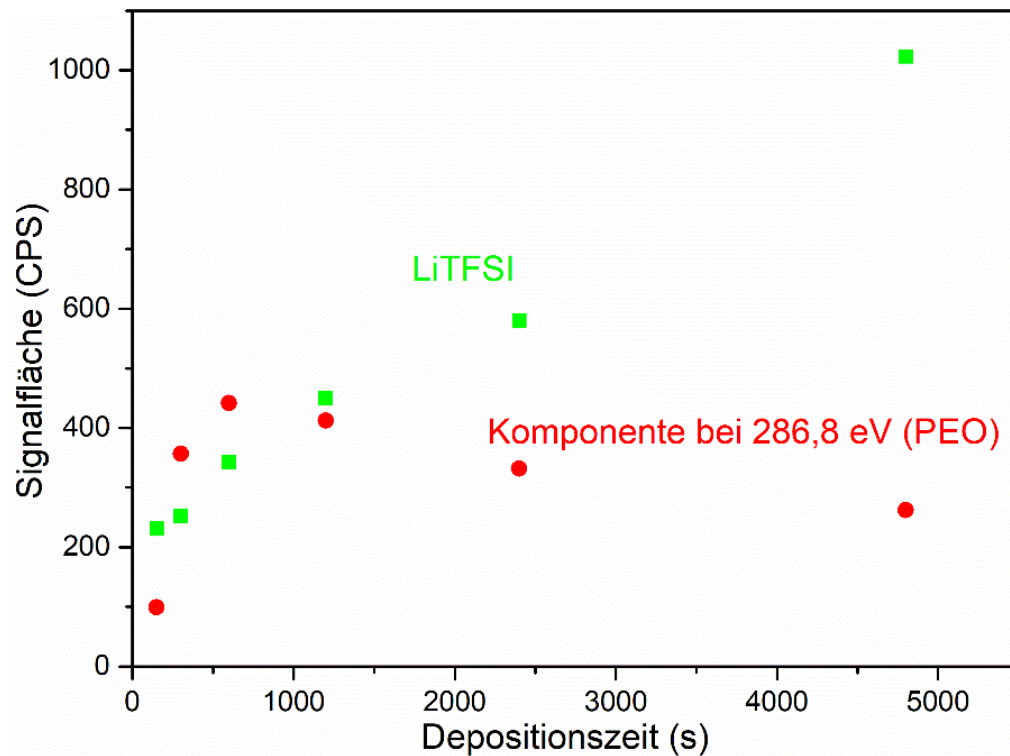


Abbildung 66. Verlauf der Signalfächen der C1s Emissionen während der LiTFSI Deposition.

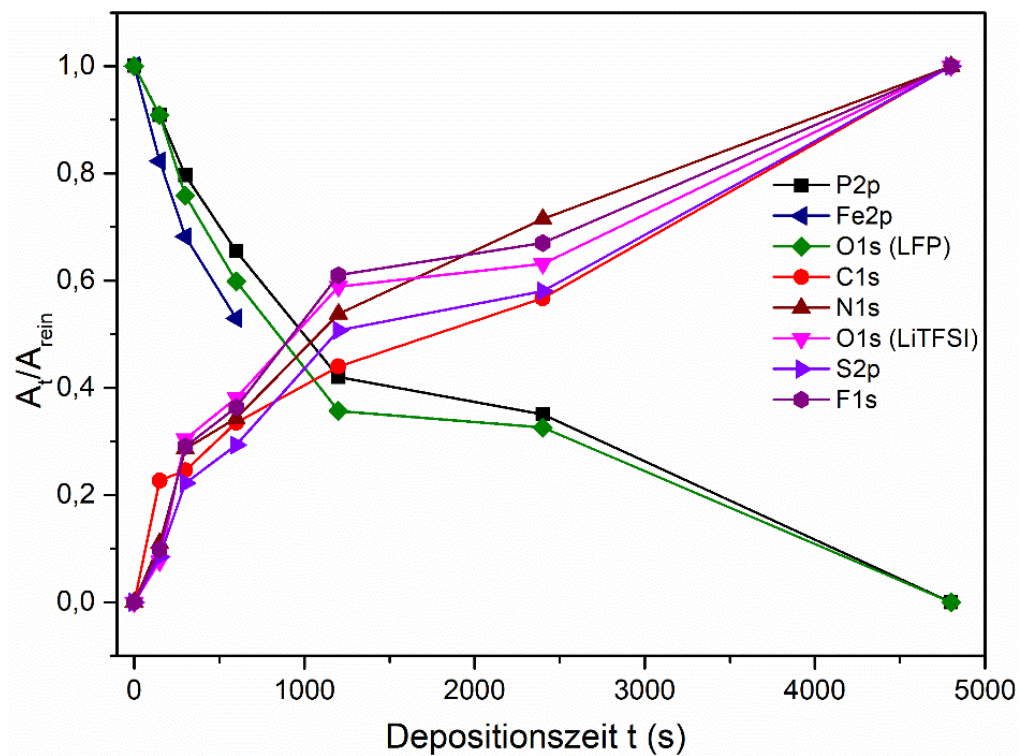


Abbildung 67. Abschwächung und Aufwachsen der jeweiligen Emissionen während der LiTFSI Deposition. Die jeweiligen Signalfächen sind auf die Flächen des reinen Materials normiert.

---

### 7.1.3. Bandanpassung während der Grenzflächenexperimente

Anhand der in den Grenzflächenexperimenten (siehe Abbildung 61 und Abbildung 65) beobachteten Verschiebungen der Kernniveaus des Substrats und der aufgedampften Schicht wurde der Verlauf des Valenzbandmaximums in Abhängigkeit der Depositionszeit bestimmt. Hierzu wurde der Abstand zwischen den Kernniveaus und dem Valenzbandmaximum im reinen Material bestimmt. Für LFP erfolgte dies bei  $t = 0$  min, für LiTFSI bzw. PEO bei  $t = 80$  min.

Das Valenzbandmaximum des LFP liegt bei 1,0 eV (siehe 4.3). Das Valenzbandmaximum des LiTFSI liegt bei 4 eV und das des PEO bei 2,6 eV.

Der Abstand zwischen Kernniveau  $E_{b,CL,rein}$  und Valenzbandmaximum im Ausgangszustand  $E_{VBM,rein}$  wurde nach (24) von den tatsächlich gemessenen Kernniveaus  $E_{b,CL}$  des Substrats und der aufgedampften Schicht, während der Zwischenschritte abgezogen.

$$E_{VBM} = E_{b,CL} - (E_{b,CL,rein} - E_{VBM,rein}) \quad (24)$$

Die hieraus für die verschiedenen Zwischenschritte ermittelten Werte für die Valenzbandmaxima der einzelnen Materialien während der Abscheidung wurden gegen die Abscheidedauer aufgetragen (siehe Abbildung 69 links und Abbildung 70 links). Ermittelt wurden diese aus den Kernniveaus von LFP ( $Fe2p_{3/2}$ ,  $P2p_{3/2}$  und  $O1s$ ), von LiTFSI ( $F1s$ ,  $N1s$  und  $S2p_{3/2}$ ) und PEO ( $O1s$  und  $C1s$ ).

Zunächst wird die Bandverbiegung im Grenzflächenexperiment LFP/LiTFSI betrachtet. Sowohl der Verlauf der Emissionen des Substrats als auch der Verlauf der Emissionen der Schicht, weisen eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien auf. Diese Verschiebung beträgt für alle Emissionen in etwa 0,3 eV. Daher liegt eine Bandverbiegung von  $V_{bb} = -0,3$  eV im Substrat vor. Die Verschiebung im LiTFSI ist parallel, daher liegt in dieser Schicht keine Bandverbiegung vor. Die Emissionen des LFP zeigen im ersten Abscheideschritt eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Da das Valenzbandmaximum im FP bei 2,5 eV bestimmt wurde (siehe Abbildung 27) deutet eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien auf eine teilweise erfolgte Delithiierung hin. Dies könnte durch eine Diffusion von  $Li^+$ -Ionen in das LiTFSI beim ersten Kontakt erklärt werden. Jedoch bildet sich eine solche Bandverbiegung nur aus, wenn  $Li^+$ -Ionen aus dem LiTFSI in das LFP während der Ausbildung der Grenzfläche diffundieren.

Aus den bestimmten Werten lässt sich ein Energiebanddiagramm der Grenzfläche LFP/LiTFSI erstellen (siehe Abbildung 69 rechts). Hier ist das Vakuumniveau für LFP eingezeichnet, welches mittels UPS über die Sekundärelektronenkante der LFP Schicht ermittelt wurde (Abbildung 68). Über die ermittelte Bindungsenergie und die Energie der HeI-Strahlung wurde nach (25) eine Austrittsarbeit von  $\phi = 2,8$  eV für das LFP ermittelt.<sup>92</sup> Die Austrittsarbeit ist der

---

Abstand zwischen Vakuumniveau und Fermi-Niveau. Für das LiTFSI konnte keine Austrittsarbeit bestimmt werden, da dieses während der UPS Messung eine starke Aufladung zeigt.

$$\phi_{Probe} = h\nu - BE_{SEK} = 21,2 \text{ eV} - 18,4 \text{ eV} = 2,8 \text{ eV} \quad (25)$$

Für die Bandlücke des LFP (violetter Pfeil) existieren in der Literatur verschiedene Werte. Shahid et al. fanden eine Abhängigkeit der Bandlücke von der Größe der LFP Partikel. Diese liegt für Partikel von 500 nm-1000 nm zwischen 3,0 eV und 3,2 eV.<sup>134</sup> Die von Zhou et al. ermittelten Werte für die Bandlücke des LFP liegen zwischen 3,7 eV und 4 eV.<sup>49</sup> Unter Berücksichtigung dieser Werte liegt das Leitungsband des LFP nah an dem über die Austrittsarbeit bestimmten Vakuumniveau. Der Valenzbandoffset zwischen LFP und LiTFSI wurde bei 20 min Abscheidedauer ermittelt, dieser beträgt 3,3 eV. Für die Bandlücke des LiTFSI konnte in der Literatur kein Wert gefunden werden.

Der Abstand zwischen Fermi-Niveau im LFP und LUMO im LiTFSI ist groß, ebenfalls liegt ein großer Abstand zwischen dem Fermi-Niveau und dem HOMO vor. Aufgrund dieser hohen Abstände ist die Elektrolytreduktion bzw. Oxidation stark gehemmt. Folglich wird die Doppelschicht an der Grenzfläche vorrangig durch einen Übergang der Li<sup>+</sup>-Ionen vom LiTFSI in das LFP ausgebildet. Es reichern sich Li<sup>+</sup>-Ionen im LFP an der Grenzfläche an. Dies wirkt sich hemmend auf den Transport der Li<sup>+</sup>-Ionen aus dem LFP aus. Jedoch handelt es sich nur um eine geringe Bandverbiegung, weshalb der Ladevorgang hierdurch nicht stark eingeschränkt wird. Bei der Entladung der Zelle müssen zusätzliche Li<sup>+</sup>-Ionen in das Aktivmaterial transportiert werden. Hier findet der Ionentransfer allerdings generell in das delithiierte Material (FP) statt. Für dieses Material wurde kein Grenzflächenexperiment mit LiTFSI durchgeführt, weshalb über diesen Transport keine Aussage getroffen werden kann. Jedoch liegt das Valenzbandmaximum für FP bei 2,5 eV und damit um 1,5 eV näher an dem des LiTFSI als das des LFP. Handelt es sich jedoch bei der äußeren Schicht des Aktivmaterials um LFP, wie es nach dem *core shell* Modell zu erwarten wäre (Abbildung 9), ist eine erhöhte Barriere für die Li<sup>+</sup>-Ionen möglich.

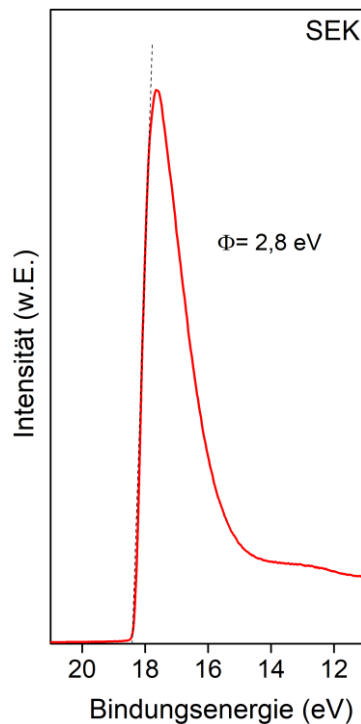


Abbildung 68. Sekundärelektronenkante der gesputterten LFP Schicht. Die Biasspannung von -6 eV ist bereits abgezogen.

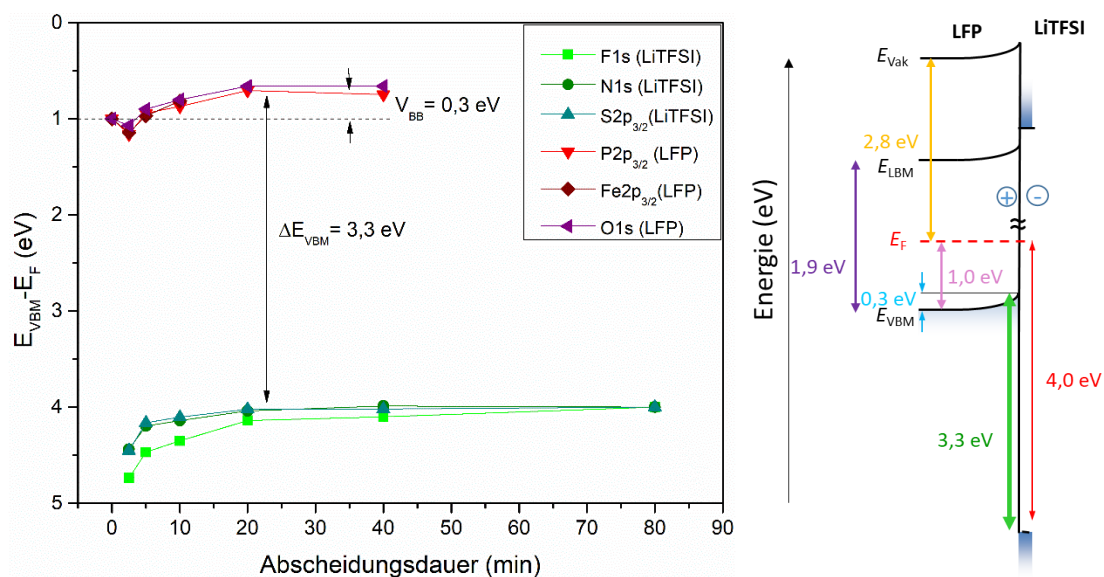


Abbildung 69. Links: Verlauf der Valenzbandmaxima in Abhängigkeit von der Depositionszeit des LiTFSI. Die Berechnung erfolgte aus den jeweiligen Kernniveaus. Rechts: Energiebanddiagramm der Grenzfläche LFP/LiTFSI.

Für das Grenzflächenexperiment LFP/PEO weisen die in Abbildung 70 dargestellten Emissionen des PEO eine gleichmäßige Verschiebung um 0,2 eV in Richtung des Fermi-Niveaus auf. Die Emissionen des LFP verschieben sich ebenfalls in diese Richtung, allerdings verlaufen die einzelnen Emissionen nicht homogen. Vor allem die O1s Emission des LFP verändert sich stark

während des letzten Abscheidenvorgangs. Der Valenzbandoffset der beiden Materialien kann daher nur abgeschätzt werden und liegt bei ca. 2 eV. Eine mögliche Bandverbiegung zu niedrigeren Bindungsenergien kann an der Grenzfläche dieser Materialien nur durch einen Elektronentransport aus dem LFP ins PEO verursacht werden, da das PEO kein Kation aufweist, welches in das LFP übertreten kann. Die für die Bandlücke des PEO in der Literatur gefundenen Werte liegen im Bereich von 3,7 eV - 5,8 eV.<sup>135, 136</sup> Unter Berücksichtigung des ermittelten Valenzbandmaximums bei 2,6 eV liegt das Leitungsband des PEO folglich zwischen 1,1 eV und 2,2 eV über dem Fermi-Niveau. Daher ist ein Übergang des Elektrons vom LFP in das PEO eher unwahrscheinlich, jedoch bei Bildung von Polaronen nicht vollständig auszuschließen. Ebenfalls ist ein Übergang eines  $\text{Li}^+$ -Ions in das LFP, welcher vermutlich für die Ausbildung der Doppelschicht an der Grenzfläche LFP/LiTFSI verantwortlich ist, aufgrund der Abwesenheit von Lithium im PEO nicht möglich. Daher kann eine solche Bandverbiegung wie sie für die Grenzfläche LFP/LiTFSI beobachtet wird für diese Grenzfläche nicht erklärt werden.

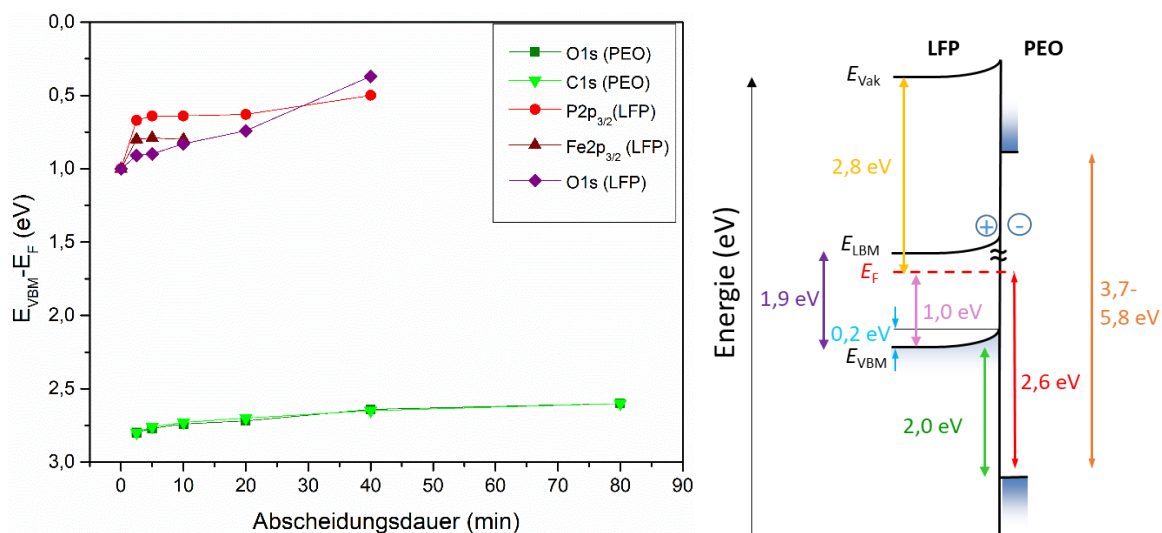


Abbildung 70. Links: Verlauf der Valenzbandmaxima der Emissionen von LFP und PEO in Abhängigkeit von der Depositionszeit des PEO. Rechts: Energiebanddiagramm der Grenzfläche LFP/PEO.

#### 7.1.4. Grenzflächenexperiment PEO auf LFP und FP Pulver

Als anwendungsnahes System wurden für Grenzflächenexperimente die in den Kompositkathoden eingesetzten LFP Partikel verwendet, welche mit elektronisch leitfähigem Kohlenstoff beschichtet sind. Um den Zustand einer geladenen Kathode zu simulieren, wurden chemisch delithiierte LFP Partikel (FP,  $\text{FePO}_4$ ) verwendet (siehe 3.3). Aufgrund der erhöhten elektronischen Leitfähigkeit im Vergleich zur gesputterten Schicht, laden die Partikel während der XPS-Messungen nicht auf. Allerdings lässt sich durch das Pressen der Partikel keine so ebene Oberfläche erzielen, wie sie in einer gesputterten Schicht vorliegt.



Auf die Pulverpellets wurde in einem Grenzflächenexperiment PEO abgeschieden. Zunächst wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Abscheidedauern verwendet. Jedoch ließen sich nach 80 Minuten noch Substratmissionen detektieren. Daraufhin wurden weitere Messungen nach 140 Minuten und nach 6 Stunden PEO Abscheidung durchgeführt. Jedoch wurde auch nach diesen Zeiten noch keine deckende PEO Schicht erreicht. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Pellets eine zu hohe Oberflächenrauheit besitzen (siehe Schema in Abbildung 71).

In Abbildung 72 sind einzelne Spektren dieser auf den Pulvern durchgeführten Grenzflächenexperimente dargestellt. Auf dem FP Pulver lassen sich bei gleicher Abscheidedauer intensivere PEO Signale detektieren als auf dem LFP-Pulver. Die beiden Proben befanden sich während des Abscheideprozesses gemeinsam auf dem Probenträger. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Abscheideraten des PEO auf beiden Proben gleich ist. Die unterschiedliche Intensität der PEO-Signale ist darüber erklärbar, dass der Pressling aus FP Pulver eine geringere Oberflächenrauheit aufweist, als der Pressling aus LFP Pulver.

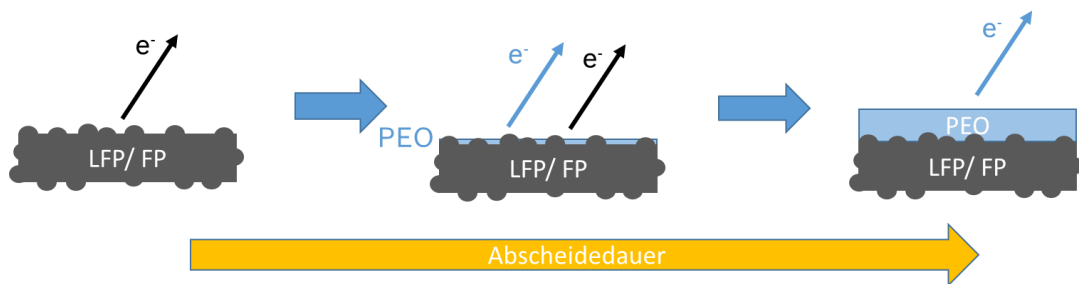


Abbildung 71. Schematische Darstellung der PEO Abscheidung auf LFP/FP Presslingen.

Auch wenn keine deckende PEO Schicht abgeschieden wurde, ist anhand von Veränderungen der Emissionslinien beobachtbar, ob eine Reaktion zwischen den Komponenten abläuft.

In den C1s Spektren ist ein Aufwachsen des PEO Signals zu erkennen. Die der Kohlenstoffbeschichtung zuzuordnende Hauptemission verändert sich hierbei nicht. Die Nebenemissionen, welche stark mit dem PEO Signal überlappen, werden konstant gehalten. Die O1s Emission des PEO überlappt stark mit der des Phosphats. Im Vergleich zu den Spektren auf dem planaren, gesputterten LFP, sind die PEO Signale auf den Pulvern um 0,4 eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben (C1s: 286,2 eV; O1s: 532,5 eV). Dies begünstigt die Überlagerung der Signale des PEO mit denen des LFP.

Es lassen sich an keiner der beiden Grenzflächen Reaktionsprodukte detektieren. Ebenfalls wurde keine Bandverbiegung festgestellt. Dies ist möglicherweise auf die Kohlenstoffbeschichtung der Pulver zurückzuführen. Allerdings erschwert die Oberflächenrauheit der Pulverpresslinge und das daraus folgende inhomogene Aufwachsen des PEO eine verlässliche Analyse. Eine solche Analyse wäre über das Aufbringen einer dünnen Kohlenstoffschicht auf das gesputterte Dünnschicht-LFP möglich.

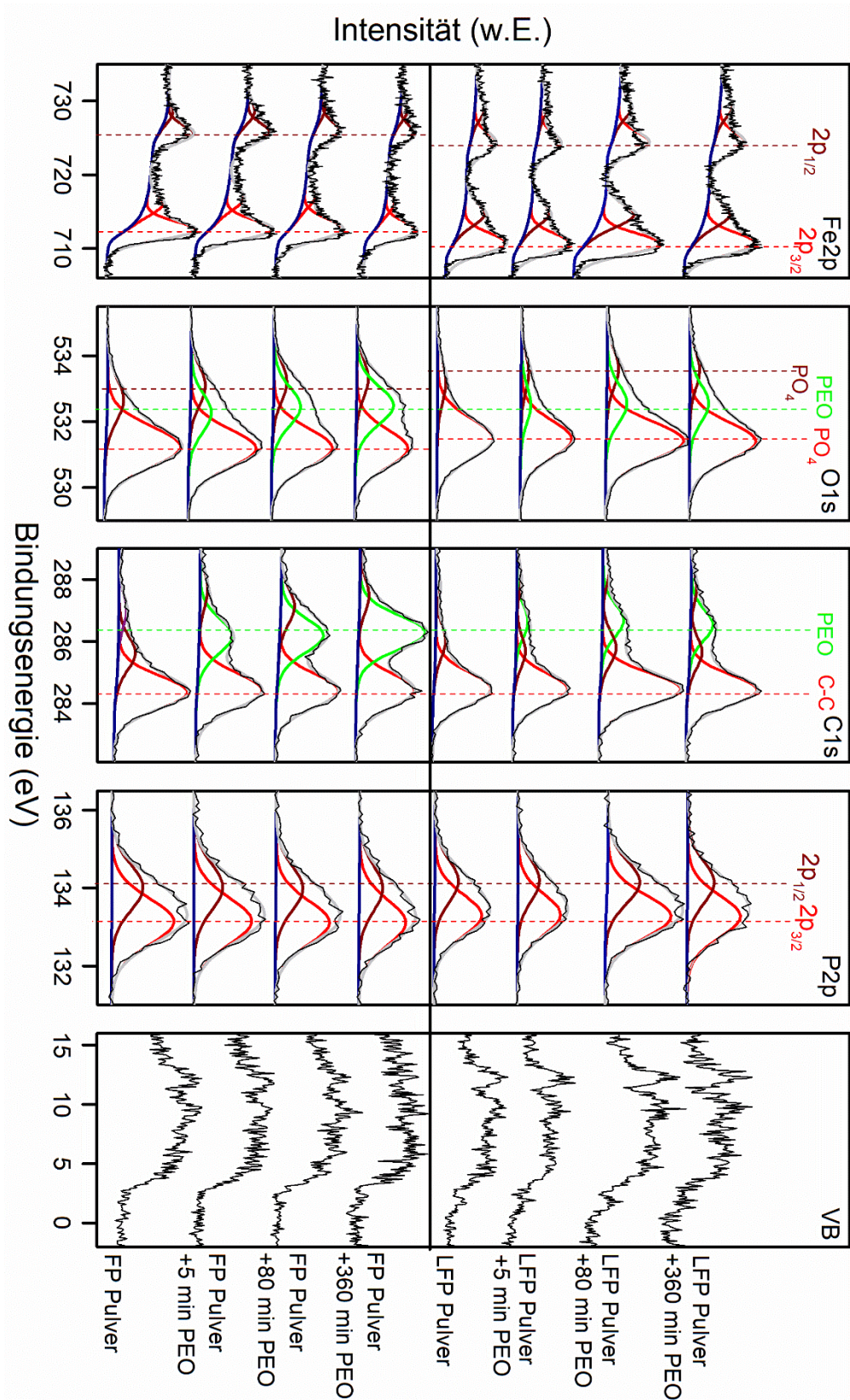


Abbildung 72. Photoemissionsspektren der Abscheidung von PEO auf LFP Pulver (oben) und FP Pulver (unten). Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. Am rechten Rand sind die jeweiligen Depositionszeiten des PEO angegeben.



## 7.2. Charakterisierung des *charge transfer* Widerstandes mittels EIS

Mittels EIS lässt sich der Widerstand der kathodeninternen Grenzfläche zwischen den Aktivmaterialpartikeln und dem umgebenden PEO-LiTFSI Katholyten charakterisieren. Hierzu wird die Kathode in verschiedene Ladezustände gebracht. Die Analyse einer solchen, geladenen Kathode wird in Vollzellen mit Referenzelektrode durchgeführt. In 6.3 wurden die Veränderungen des Kathodenspektrums während des Lade-/Entladevorganges vorgestellt. Neben dem in 6.3 diskutierten irreversiblen Prozess, ist in Abbildung 52 eine reversible Veränderung des Widerstandes im Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 Hz erkennbar. Dieser Widerstand wird der kathodeninternen Ladungsübertragung (*charge transfer*) zugeordnet.

Dieser Widerstand tritt im gleichen Frequenzbereich wie der Widerstand für die  $\text{Li}^+$ -Ionen durch die Kathode ( $R_{\text{ion}}$ ) auf. Aufgrund dieser Überlagerung von  $R_{\text{ion}}$  und dem *charge transfer* Widerstand ( $R_{\text{ct}}$ ) wird  $R_{\text{ion}}$  bei SOC 0 gefittet und bei anderen SOC konstant gehalten. Dieses Vorgehen beruht auf der Annahme, dass  $R_{\text{ion}}$  unabhängig vom SOC ist (siehe 3.4.2).

Im Folgenden sind die Ergebnisse für den *charge transfer* Widerstand dargestellt, welche mit Hilfe dieser Vorgehensweise erhalten wurden. Die Kathodenspektren wurden mit dem in Abbildung 73 dargestellten Ersatzschaltbild gefittet.

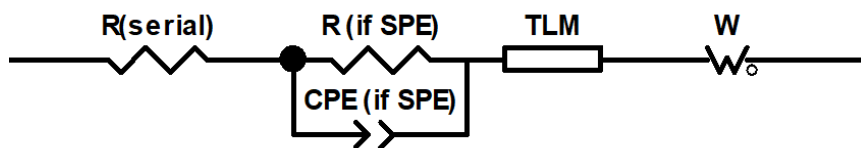


Abbildung 73. Ersatzschaltbild für den Fit der Kathodenspektren. Dieses Ersatzschaltbild besteht aus einem seriellen Widerstand  $R(\text{serial})$  einem R-CPE Element, welches den Grenzflächenwiderstand zwischen Kompositkathode und SPE beschreibt, einem TLM welches die kathodeninternen Widerstände abbildet und einem Warburg Element, welches die Verarmung im Elektrolyten bei niedrigen Frequenzen beschreibt.

### 7.2.1. *Charge transfer* Widerstand in flüssig prozessierten Kathoden

Kathoden mit polymerem Katholyten, welche mittels eines auf Lösungsmittel basierten Beschichtungsprozesses hergestellt wurden, wurden SOC-abhängig in Zellen mit Referenzelektrode charakterisiert. In Zellen mit diesen Kathoden tritt kein irreversibler Grenzflächenwiderstand während des ersten Ladevorgangs auf (siehe 6.3.1). Daher wird in Spektren dieser Kathoden im Frequenzbereich von 1-100 Hz alleine der *charge transfer* Widerstand detektiert.

Die Zellen mit Referenzelektrode wurden jeweils 10 Mal hintereinander in eine Laderichtung, für eine Stunde mit  $C/10$  geladen bzw. entladen. Nach jedem Schritt wurde eine Impedanzmessung der beiden Halbzellen und der Vollzelle durchgeführt. Die

Kathodenspektren wurden mit dem in Abbildung 73 dargestellten Ersatzschaltbild unter Verwendung des *Transmission Line Models* gefittet. Die aus den Fitdaten erhaltenen flächenspezifischen *charge transfer* Widerstände sind in Abbildung 74 SOC-abhängig dargestellt. Die Widerstände sind auf die Oberfläche der LFP Partikel in der Kathode normiert und damit deutlich höher als die bisher betrachteten Widerstände, welche an der geometrischen Zelloberfläche auftreten.

Die Widerstandswerte unterscheiden sich zwischen dem Lade- und dem Entladevorgang. Die Widerstände welche nach einem Entladeschritt gemessen wurden, sind höher als die, welche nach einem Ladeschritt gemessen wurden. Umso fortgeschrittener der Entladevorgang ist, desto höhere *charge transfer* Widerstände werden gemessen. Die Ergebnisse der Messungen in zwei aufeinanderfolgenden Zyklen sind reproduzierbar

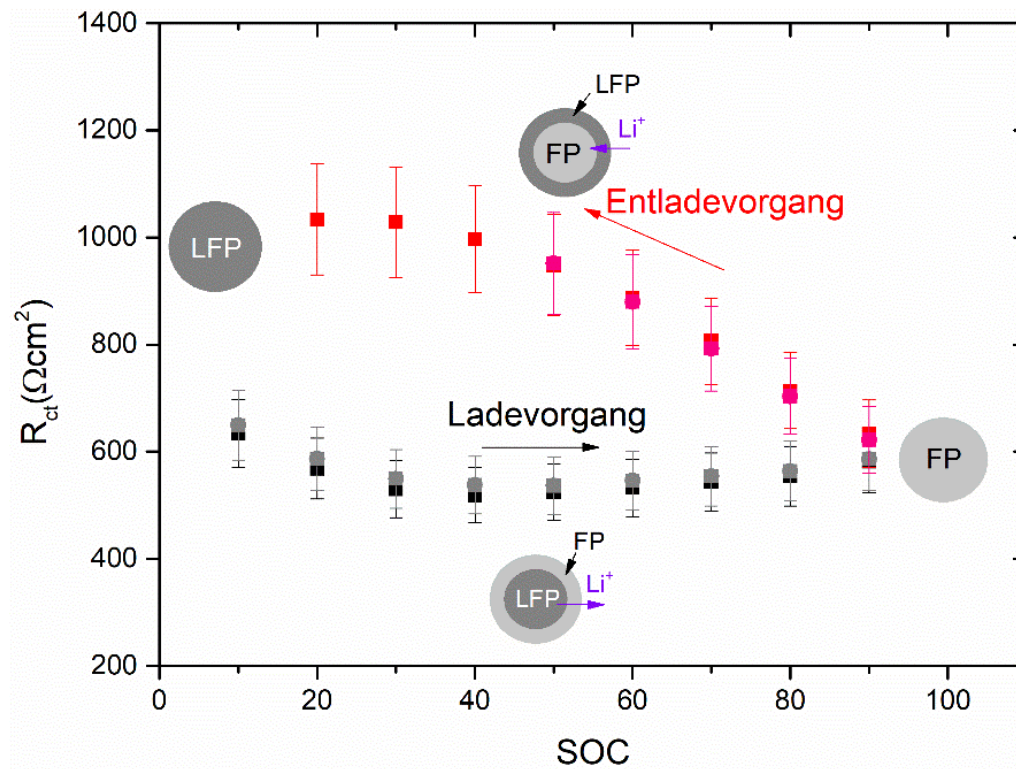


Abbildung 74. SOC Abhängigkeit des  $R_{ct}$ . Die Widerstände sind auf die interne Kathodenoberfläche normiert. Die dargestellten Fitwerte wurden aus Spektren von flüssig prozessierten Kathoden in einer Zelle mit Referenzelektrode erhalten. Es sind die Ergebnisse der Messungen aus zwei Lade/Entladezyklen dargestellt. Außerdem sind schematische Darstellungen eines (L)FP Partikels aufgeführt, welche dem *core shell* Modell entsprechen.

---

### 7.2.2. *Charge transfer* Widerstand in trocken prozessierten Kathoden

Analog zu den flüssig prozessierten Kathoden, wurde der SOC abhängige *charge transfer* Widerstand auch in Zellen mit Referenzelektrode bestimmt, welche trocken prozessierte Kathoden enthalten. Die aus den Fitprozeduren dieser Kathodenspektren ermittelten flächenspezifischen *charge transfer* Widerstände werden in Abbildung 75 mit den aus flüssig prozessierten Kathoden erhaltenen Werten verglichen.

Beide Kathodentypen weisen den gleichen SOC-abhängigen Verlauf der *charge transfer* Widerstände auf. Für den Entladevorgang unterscheiden sich die ermittelten Werte im Rahmen der Messungenauigkeit nicht. Für den Ladevorgang sind die für die Zellen mit trocken prozessierten Kathoden erhaltenen Werte tendenziell niedriger als die der Zellen mit flüssig prozessierten Kathoden. Da jedoch ein vergleichbares Verhalten für beide Zelltypen beobachtet wird, ist zu vermuten, dass der *charge transfer* Widerstand unabhängig vom Herstellprozess ist. Folglich beeinflusst der irreversible Widerstand, welcher für die trocken prozessierten Kathoden nach dem ersten Laden beobachtet wird, nicht den *charge transfer* Widerstand.

Bei den in Abbildung 75 dargestellten Werten, handelt es sich um Widerstände welche aus Kathoden mit 66,8 Gew.-% LFP Anteil erhalten wurden. Für Kathoden mit 50,2 Gew.-% welche mit chemisch delithiiertem FP aufgebaut wurden, wurden vergleichbare *charge transfer* Widerstände erhalten.

Die angegebenen flächenspezifischen Werte sind auf die BET Oberfläche der Aktivmaterialpartikel in der jeweiligen Kathode normiert. Wie in 2.3 erläutert, ist die tatsächliche innere Grenzfläche zwischen Polymerelektrolyt und LFP aufgrund von Agglomeration geringer. Wenn die Homogenität in flüssig prozessierten Kathoden besser als die in trocken prozessierten wäre, läge in diesen eine größere Grenzfläche zwischen Polymerelektrolyt und LFP vor. Dann müssten die ermittelten Werte für den *charge transfer* Widerstand der flüssig prozessierten Kathode geringer sein, als die der trocken prozessierten Kathoden. Die gemessenen Werte für die *charge transfer* Widerstände der trocken prozessierten Kathode würden dann mit einer verhältnismäßig zu hohen Fläche multipliziert werden. Dies ist bei den in Abbildung 75 dargestellten Messdaten jedoch nicht zu beobachten. Dies zeigt, dass die Homogenität der Kathoden vergleichbar ist und durch die trockene Prozessierung Kathoden mit einer ebenso guten Homogenität, wie durch die auf Lösungsmittel basierte Herstellung erzielt werden können.

Vermutlich ist die tatsächliche, aktive Fläche in beiden Kathodentypen geringer als theoretisch bestimmt. Allerdings konnte dieser Faktor im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden. Die ermittelten Werte liegen zwischen minimal  $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (SOC 50 Ladevorgang) und  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (SOC 8 Entladevorgang) und sind daher vermutlich etwas höher als der tatsächliche flächenspezifische *charge transfer* Widerstand an der Grenzfläche.

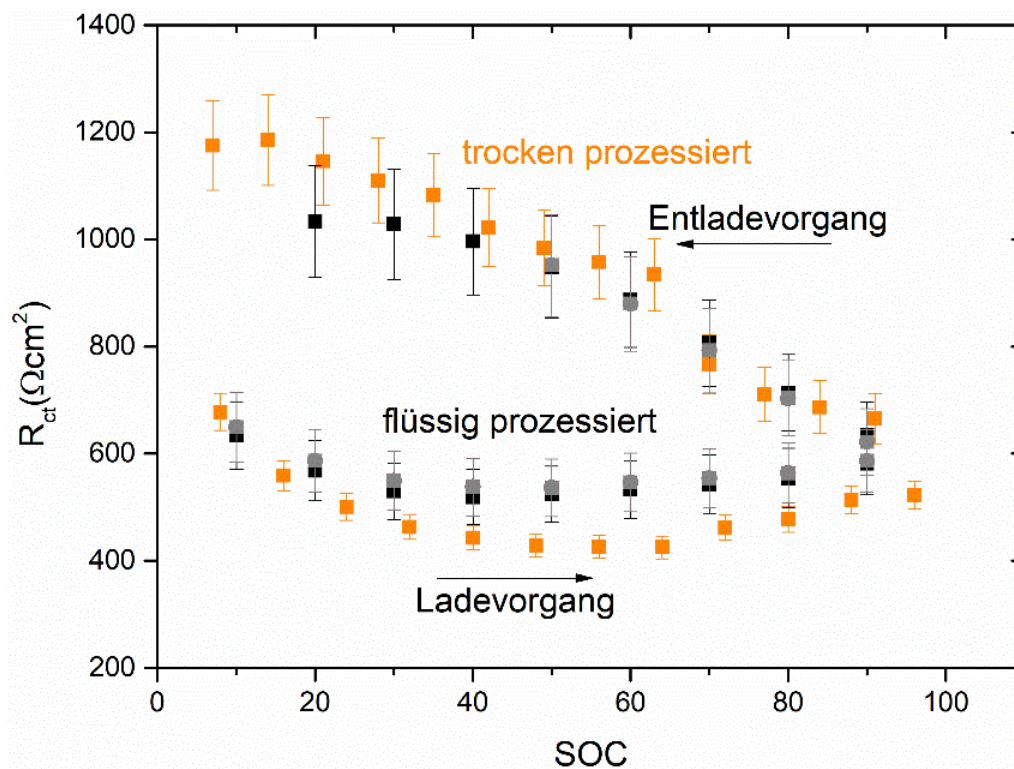


Abbildung 75. SOC Abhängigkeit des  $R_{ct}$ . Vergleich der Fitwerte verschiedener *charge transfer* Widerstände, welche aus Zellen mit trocken prozessierten Kathoden erhalten wurden mit denen, von Zellen mit flüssig prozessierten Kathoden. Die Widerstände sind auf die interne Kathodenoberfläche normiert.

### 7.2.3. Diskussion der Lade- Entladekinetik

Die Abhängigkeit der für den  $R_{CT}$  ermittelten Werte nicht nur vom SOC, sondern auch von der Laderichtung, durch welche der SOC erreicht wurde, kann durch Veränderungen der oberflächennahen Schichten der Partikel oder die Ausbildung einer Reaktionsschicht zwischen Aktivmaterialpartikel und Katholyt erklärt werden. Die XPS-Grenzflächenexperimente in Kapitel 7.1 zeigen, dass keine solche Reaktionsschicht zwischen den Materialien entsteht. Eine Veränderung der oberflächennahen Schichten der LFP-Partikel ist jedoch über das von Padhi et al. postulierte *core shell* Modell (siehe 2.2.3) erklärbar.

Das während des Ladevorgangs aus dem LFP Partikel entfernte Lithium wird zunächst aus oberflächennahen Bereichen des Partikels entfernt. Daher findet von Beginn des Ladevorgangs ein *charge transfer* zwischen PEO und einer ersten dünnen FP-Schicht am Rand des Aktivmaterialpartikels statt. Während des Entladevorgangs wird hingegen Lithium zunächst in den oberflächennahen Bereichen des Partikels eingelagert. Der *charge transfer* findet somit während des ganzen Entladevorgangs zwischen PEO und LFP statt. Der Widerstand an dieser Grenzfläche ist höher als an der Grenzfläche zwischen PEO und FP, da im LFP alle Li-Plätze

---

besetzt sind. Dies erschwert eine Einlagerung weiterer  $\text{Li}^+$ -Ionen. In Abbildung 74 sind die beschriebenen Zweiphasenpartikel schematisch dargestellt. Die höheren Widerstände, welche bei Zuständen gemessen wurden, die über einen Entladevorgang erreicht wurden, lassen sich durch das Modell erklären.


Der Entladeprozess startet mit einem homogenen FP-Partikel. Mit fortschreitendem Entladeprozess wächst die Dicke der LFP Schicht an der Oberfläche dieses Partikels. Der ermittelte *charge transfer* Widerstand steigt entsprechend. Um die Dicke der Schicht mit einzubeziehen, wird die Diffusion der Ladungsträger innerhalb der Partikel berücksichtigt.

Mao et al. ermittelten einen geringeren Diffusionskoeffizienten im LFP als im FP.<sup>137</sup> Dies passt zu dem SOC abhängigen Verlauf. Allerdings müsste das verwendete TLM modifiziert werden um die Diffusion innerhalb der Partikel abzubilden. Hierfür müsste ein weiteres Widerstandselement in Serie zu allen R-CPE Elementen des TLM, welche den *charge transfer* beschreiben, eingeführt werden. Braun et al. führten ein Warburg Element an dieser Stelle in das TLM ein, um die Festkörperdiffusion im Partikel zu beschreiben.<sup>138</sup> Die Festkörperdiffusion ist generell ein langsamer Prozess, daher ist unklar ob diese überhaupt den Frequenzbereich, des *charge transfer* Widerstandes beeinflusst. Jedoch sind die verwendeten Aktivmaterialpartikel verhältnismäßig klein, weshalb die Diffusion möglicherweise schneller als angenommen ist.

Das *domino-cascade* Model von Delmas et al. ist eine Modifikation des *core-shell* Models.<sup>54</sup> Mit steigendem SOC sind mehr Lithium Plätze im Kristallgitter besetzt. Nach diesem Modell müssen immer mehr Li-Atome verschoben werden, wenn ein neues Atom eingelagert wird. Dieser Widerstand des Massetransports  $R_{\text{mt}}$  steigt somit während des Entladevorgangs.<sup>139</sup> Die als  $R_{\text{ct}}$  gefitteten Werte könnten daher als Summe von  $R_{\text{ct}}$  und  $R_{\text{mt}}$  verstanden werden. Daher sind die in dieser Arbeit erlangten Ergebnisse ebenfalls mit dem *domino-cascade* Model zu erklären.

Unter Annahme eines Ein-Phasen-Mechanismus, also eines Umklappens einzelner Partikel, liegen umso mehr LFP Partikel vor, je geringer der SOC ist. Daher nimmt die Grenzfläche des Elektrolyten zu LFP während des Entladens zu, während die Grenzfläche zu FP abnimmt. Nach diesem Modell würde auch ein Anstieg des *charge transfer* Widerstandes während des Entladevorgangs erwartet werden. Allerdings ist hier der Widerstand abhängig vom SOC und es wird kein Unterschied zwischen dem Lade- und dem Entladevorgang erwartet. Aufgrund den in dieser Arbeit erlangten Ergebnissen für den *charge transfer* Widerstand, welche eine große Differenz zwischen Lade- und Entladevorgang aufweisen, lässt sich ein Ein-Phasen-Mechanismus für das hier eingesetzte LFP Pulver ausschließen.

Eine eindeutige Zuordnung zu einem der Zwei-Phasen-Modelle ist unter der Betrachtung der ermittelten *charge transfer* Widerstände nicht möglich. Allerdings ist aufgrund des erhaltenen



---

Widerstandverlaufs mit Abhängigkeit vom SOC und der Laderichtung davon auszugehen, dass es sich beim (De-)Lithierungsprozess des LFP um einen Zweiphasenmechanismus handelt.



---

## 8. Ergänzende Ergebnisse

---

In diesem Kapitel werden ergänzende Ergebnisse vorgestellt. Mittels der Bestimmung der Aktivierungsenergien, der in den Polymerbatterien charakterisierten Prozesse, werden weitere Informationen über diese erhalten. Des Weiteren wird bewertet, welche Informationen über die einzelnen Widerstände aus Vollzellspektren erhalten werden. Abschließend werden die Auswirkungen der optimierten Widerstände auf die Ratenfähigkeit der Vollzellen betrachtet.

### 8.1. Aktivierungsenergien der untersuchten Prozesse

Über die temperaturabhängige Bestimmung der einzelnen Widerstände wurden, wie in 2.1.4 erläutert, die Aktivierungsenergien der jeweiligen Widerstände nach Arrhenius ermittelt.

In Abbildung 76 sind die einzelnen Widerstände temperaturabhängig aufgetragen. Hierzu wurden exemplarisch die in einzelnen Zellen gemessenen Werte verwendet. Die Werte für den elektronischen Widerstand und für den Widerstand zum unbeschichteten Aluminium wurden aus ionisch blockierenden Zellen ermittelt. Die Werte für den seriellen Widerstand lassen sich über alle Zelltypen erhalten. Die Aktivierungsenergie des ionischen Widerstandes in der Kathode ( $R_{\text{ion}}$ ) wurde aus kathodensymmetrischen Zellen und aus mit Referenzelektrode gemessenen Kathodenspektren bei SOC 0 ermittelt. Diese Zellen wurden auch zur Bestimmung des Widerstandes zwischen der Kompositkathode und dem Polymerelektrolyten verwendet. Die Aktivierungsenergien des Widerstandes, welcher beim ersten Ladevorgang entsteht und des *charge transfer* Widerstandes wurden mittels Zellen mit Referenzelektroden nach mindestens einem Zyklus im teilgeladenen Zustand bestimmt.

Aus der logarithmischen Auftragung von  $1/R$  über  $1000/T$  nach Arrhenius lässt sich anhand der Steigung die Aktivierungsenergie bestimmen. In Tabelle 13 sind die im Temperaturbereich von 50-80 °C ermittelten Aktivierungsenergien aufgeführt. Bei diesen Aktivierungsenergien handelt es sich um den Mittelwert aus mindestens drei Zellen.

Der Widerstand für die Ionen in der Kompositkathode ( $R_{\text{ion}}$ ) und der Widerstand des Elektrolyten ( $R_{\text{Elektrolyt}}$ ) weisen im Rahmen der Messungenauigkeit gleiche Aktivierungsenergien auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beide Widerstände den  $\text{Li}^+$ -Ionen Transport im PEO/LiTFSI wiedergeben. Für den Kontaktwiderstand zwischen Kompositkathode und Polymerelektrolytmembran ( $R_{\text{Kath/SPE}}$ ) wurden ebenfalls Aktivierungsenergien ermittelt, welche im Rahmen der Messungenauigkeit den bereits genannten Widerständen gleichen. Auch an dieser Grenzfläche ist der Widerstand durch den Transport der  $\text{Li}^+$ -Ionen im Polymerelektrolyt bedingt.



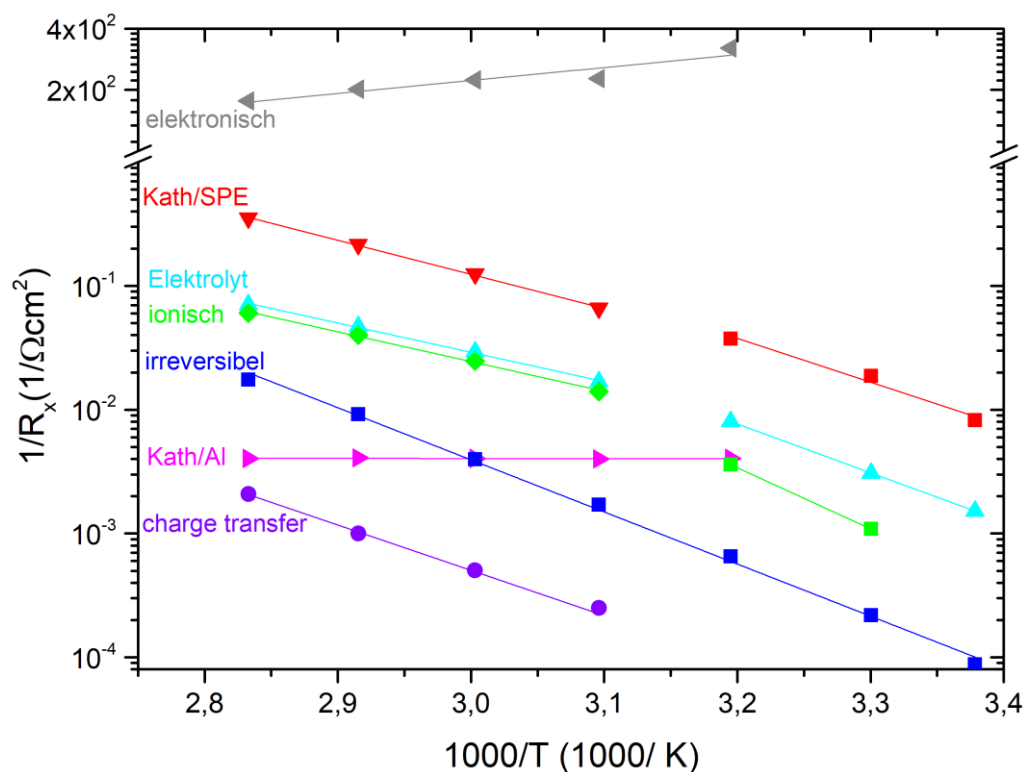


Abbildung 76. Arrheniusauftragung der verschiedenen Widerstände. Aus der Temperaturabhängigkeit lässt sich die jeweilige Aktivierungsenergie ermitteln.

Tabelle 13. Über Arrhenius ermittelte Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse.

Widerstand	Aktivierungsenergie (kJ/mol) 50-80 °C
Serieller Widerstand $R_{\text{Elektrolyt}}$	45 ( $\pm 5$ )
Ionischer Widerstand $R_{\text{ion}}$	48 ( $\pm 3$ )
Grenzflächenwiderstand SPE $R_{\text{Kath/SPE}}$	50 ( $\pm 3$ )
Reaktionsschicht $R_{\text{irrev.}}$	77 ( $\pm 5$ )
Charge transfer Widerstand $R_{\text{CT}}$	66 ( $\pm 5$ )

Für diese drei Widerstände werden im Temperaturbereich von 50-80 °C geringere Aktivierungsenergien ermittelt, als unterhalb von 40 °C. Ab 50 °C müssen für den Ionentransport Aktivierungsenergien im Bereich von 45-52 kJ/mol aufgebracht werden. Diese Werte sind unabhängig von der Zusammensetzung und Dicke der Kathoden. Unterhalb von 40 °C werden Aktivierungsenergien im Bereich von 70-90 kJ/mol ermittelt. Diese höheren Aktivierungsenergien werden benötigt, da bei diesen Temperaturen das PEO-LiTFSI kristallin vorliegt, dadurch ist die Mobilität der Lithium-Ionen eingeschränkter.<sup>18</sup> Der Schmelzpunkt von

---

reinem PEO mit einem Molekulargewicht von 600 000 g/mol, liegt bei 65 °C. Die Dotierung mit LiTFSI setzt diesen Schmelzpunkt herunter.<sup>18, 40</sup> Die Veränderung der Aktivierungsenergie ist also der Phasenumwandlung des PEO zuzuordnen.

Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie des Li<sup>+</sup>-Ionen transports im PEO im Temperaturbereich von 50-80 °C entsprechen den aus der Literatur für PEO bekannten Aktivierungsenergien.<sup>18, 140</sup> Verglichen mit der Aktivierungsenergie von 15 kJ/mol<sup>29</sup> für flüssige Elektrolyte ist die Aktivierungsenergie im Polymerelektrolyten verhältnismäßig hoch. Dies lässt sich darüber erklären, dass die Ionenleitung im Polymerelektrolyten gehemmter ist als in flüssigen Elektrolyten.

Für den elektronischen Widerstand der Kathode ( $R_{el}$ ) steigt der Widerstand leicht mit steigender Temperatur. Da es sich hierbei nicht um einen aktivierten Prozess handelt, wird hierfür keine Aktivierungsenergie ermittelt. Für den Grenzflächenwiderstand zum unbeschichteten Aluminium ist keine Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Der Elektronentransport findet im Halbmetall Kohlenstoff und im Metall Aluminium statt. Hier wird für den Transport der Elektronen aufgrund des in diesen Materialien vorliegenden Leitungsmechanismus keine Aktivierungsenergie benötigt. Der hohe Widerstand an der Grenzfläche zum Aluminium ist, wie in 6.1.1 erläutert, durch eine geringe, für den Transport verfügbare Fläche bedingt.

Für den nach dem ersten Ladevorgang detektierten Widerstand, welcher vermutlich durch die LiTFSI Zersetzung entsteht, wurde eine Aktivierungsenergie von  $(77 \pm 5)$  kJ/mol ermittelt. Diese Aktivierungsenergie gilt für den gesamten gemessenen Temperaturbereich. Die Aktivierungsenergie dieses zusätzlichen Widerstandes ist also unabhängig von der Phasenumwandlung des PEO. Zur Ermittlung der temperaturabhängigen Widerstände dieses Prozesses wurden Kathodenspektren aus Zellen mit Referenzelektroden mit zwei R-CPE Gliedern gefittet. Die Werte des ersten R-CPE Elementes, welches dem Widerstand zwischen Kompositkathode und Polymerelektrolytschicht entspricht, wurden über eine temperaturabhängige Messung im Ausgangszustand der Kathode ermittelt. Diese Werte wurden für den Fit des Spektrums der geladenen Kathode konstant gehalten. Folglich wurde nur das zweite Element frei gefittet. Aufgrund dieser Fitprozedur wird von erhöhten Messfehlern ausgegangen.

Trotz dieses Messfehlers ist eindeutig eine Aktivierungsenergie bestimmbar. Wenn es sich bei diesem Widerstand, wie in 6.3 angenommen, um eine Reaktionsschicht an der Grenzfläche zum Stromableiter handelt, wird für eine nicht deckende Schicht keine Aktivierungsenergie erwartet. Dies entspräche einer geometrischen Hinderung des Elektronentransports, wie sie für den Widerstand an der Grenzfläche zum unbeschichteten Aluminium im Ausgangszustand bekannt ist. Handelt es sich hingegen um eine deckende Schicht, müssten die Elektronen diese Grenzschicht beim Übergang zwischen Stromableiter und Kompositkathode überwinden. Von

---

einer solchen Zwischenschicht, wird eine deutlich schlechtere elektronische Leitfähigkeit als im Leitruß erwartet. Dies erklärt die bestimmte Aktivierungsenergie von  $(77 \pm 5)$  kJ/mol. Auch bei einer nicht komplett deckenden Schicht, welche jedoch den Großteil der Grenzfläche einnimmt wird ein partieller Durchgang der Elektronen durch diese erwartet. Dann handelt es sich bei der bestimmten Aktivierungsenergie um einen gemittelten Wert der Aktivierungsenergien der beiden Pfade.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des *charge transfer* Widerstandes werden die temperaturabhängigen Werte des  $R_{ion}$  benötigt. Diese wurden im entladenen Zustand einer Zelle mit Referenzelektrode bestimmt. Diese Zelle wurde anschließend zu verschiedenen SOC geladen bzw. entladen und die Impedanz temperaturabhängig gemessen. Zum Fitten wurden die für den  $R_{ion}$  bei der jeweiligen Temperatur bestimmten Werte verwendet und konstant gehalten. Die aus den Fitdaten ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie des  $R_{CT}$  zeigen keine SOC Abhängigkeit. Die bestimmte Aktivierungsenergie beträgt im Temperaturbereich von 50-80 °C  $(66 \pm 5)$  kJ/mol für Zellen mit trocken prozessierten Kathoden. Bei niedrigeren Temperaturen lässt sich die Aktivierungsenergie des *charge transfer* Widerstandes nicht bestimmen, da der dieser dann bei Frequenzen oberhalb des mittels Referenzelektrode messbaren Frequenzbereiches (bis 100 kHz) erscheint.

Die verhältnismäßig hohe Aktivierungsenergie des *charge transfer* Widerstandes ist dadurch bedingt, dass hier eine Reaktion stattfindet (siehe (2)). Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Aktivierungsenergie ist höher als die Literaturwerte für die Aktivierungsenergie dieses Prozesses. Jow et al.<sup>141</sup> ermittelten eine  $E_a$  von 55 kJ/mol für den *charge transfer* an der Grenzfläche zwischen LFP und flüssigem Elektrolyten. Morgan et al.<sup>48</sup> ermittelten unterschiedliche Aktivierungsenergien für FP und LFP im Flüssigelektrolyt: 20 kJ/mol für FP und 27 kJ/mol für LFP.

Für die reinen Materialien, also im komplett geladenen oder entladenen Zustand, konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Aktivierungsenergie für den *charge transfer* bestimmt werden. Jedoch ist kein Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen Lade- und Entladevorgang festzustellen. Dies weist darauf hin, dass die Änderung des Widerstands auf einen Konzentrationseffekt zurückzuführen ist.

---

## 8.2. Bewertung der Ergebnisse aus Vollzellen

Da der Aufbau von Zelldesigns wie symmetrischen Zellen oder Zellen mit Referenzelektrode mit einem erhöhten präparativen Aufwand verbunden ist, wird im Folgenden bewertet, welche Informationen über die einzelnen Widerstände aus Vollzellspektren erhalten werden können.

Mittels Zellen mit Referenzelektrode kann der Widerstand an der Grenzfläche **SPE/ Lithium** während des Zyklervorgangs untersucht werden. Wie in Abbildung 89 (Anhang) dargestellt, ist dieser Widerstand konstant während der Zyklierung der Zelle. In lithiumsymmetrischen Zellen ist hingegen ein Anstieg dieses Widerstandes während der Lagerung bei 80 °C beobachten. Ebenfalls schwankt der Widerstand an der Anodengrenzfläche stark zwischen den individuellen Zellen.

Der in 6.1.2 erläuterte Widerstand zwischen **SPE und Kompositkathode** ist deutlich geringer als der Widerstand an der Anode. Aufgrund der Schwankungen des Widerstandes an der Grenzfläche SPE/Lithium lässt sich der Widerstand an der Grenzfläche SPE/ Kompositkathode nicht direkt aus dem Vollzellwiderstand abschätzen.

Die Tatsache, dass der Widerstand SPE/ Anode sich nur wenig verändert, ermöglicht eine Abschätzung des in 6.3 diskutierten **irreversiblen Prozesses** in Vollzellen. Abbildung 54 zeigt die Spektren von Vollzellen mit Kathoden verschiedener Dicke. Aus der Differenz zwischen dem Ausgangswiderstand im Bereich über 100 Hz und dem, nach dem ersten Laden, wird der Widerstand, welcher der LiTFSI Zersetzung zugeordnet wird, quantifiziert.

Um den **charge transfer Widerstand** in einer Vollzelle zu quantifizieren, wurden Kathoden mit einer geringen LFP Menge verwendet. Der gemessene, nicht normierte *charge transfer* Widerstand ist dann verhältnismäßig groß. Dadurch lässt er sich deutlich vom niederfrequenten Beitrag der Grenzfläche SPE/ Li trennen. Mit Kathoden welche 50,2 % LFP enthalten und eine Dicke von 23  $\mu\text{m}$  aufweisen, wurden Vollzellen aufgebaut. Die während des Zyklervorgangs nach dem Einstellen eines gewissen SOC erhaltenen Spektren sind in Abbildung 77 aufgeführt. Neben einem deutlich erkennbaren  $R_{ct}$  fällt auf, dass der den geometrischen Grenzflächen zuzuordnende Widerstand während des Ladevorgangs eine geringere Impedanz aufweist als während des Ladevorgangs. Da sich dies im reinen Kathodenspektrum nicht beobachten lässt (siehe Abbildung 52) ist dies vermutlich ein Effekt der Grenzfläche zwischen SPE und Lithium-Anode. Allerdings ist dieser Effekt irrelevant für die Charakterisierung des *charge transfer* Widerstandes.

Die Vollzellspektren wurden mit dem in Abbildung 73 dargestellten Ersatzschaltbild gefittet. Der SOC abhängige Verlauf des gefitteten  $R_{ct}$  ist in Abbildung 78 dargestellt und ist vergleichbar mit dem Verlauf, welcher aus den Kathodenspektren der Zellen mit Referenzelektroden erhalten wurde. Die ermittelten Werte sind jedoch vor allem bei niedrigen Ladezuständen um

über  $200 \Omega\text{cm}^2$  höher als die Widerstände die anhand von Zellen mit Referenzelektrode ermittelt wurden. Der niederfrequente Bereich des Anodenspektrums kann die gefitteten Werte verfälschen. Alternativ ist es möglich, dass die Durchmischung des Kathodenkomposits in der dünnen Kathode geringer ist. Dies verursacht eine geringere tatsächliche Fläche für  $A_{\text{int}}$ , wodurch der flächenspezifische Widerstand überbestimmt wird. Da eine Kathode dieser Dicke nicht in einer Zelle mit Referenzelektrode charakterisiert wurde, kann die Ursache nicht eindeutig geklärt werden.

Die Aktivierungsenergie für den  $R_{\text{CT}}$ , welche aus dieser Vollzelle bestimmt wurde, ist höher, als die aus Kathodenspektren der Zellen mit Referenzelektrode erhaltene. Diese beträgt  $(110 \pm 10) \text{ kJ/mol}$ , die aus Kathodenspektren erhaltene Aktivierungsenergie hingegen nur  $(66 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass der niederfrequente Bereich des Anodenspektrums, eine andere Aktivierungsenergie aufweist. Bei niedrigeren Temperaturen tritt daher eine stärkere Überlagerung des Beitrags von der Anodenseite mit dem  $R_{\text{CT}}$  auf.

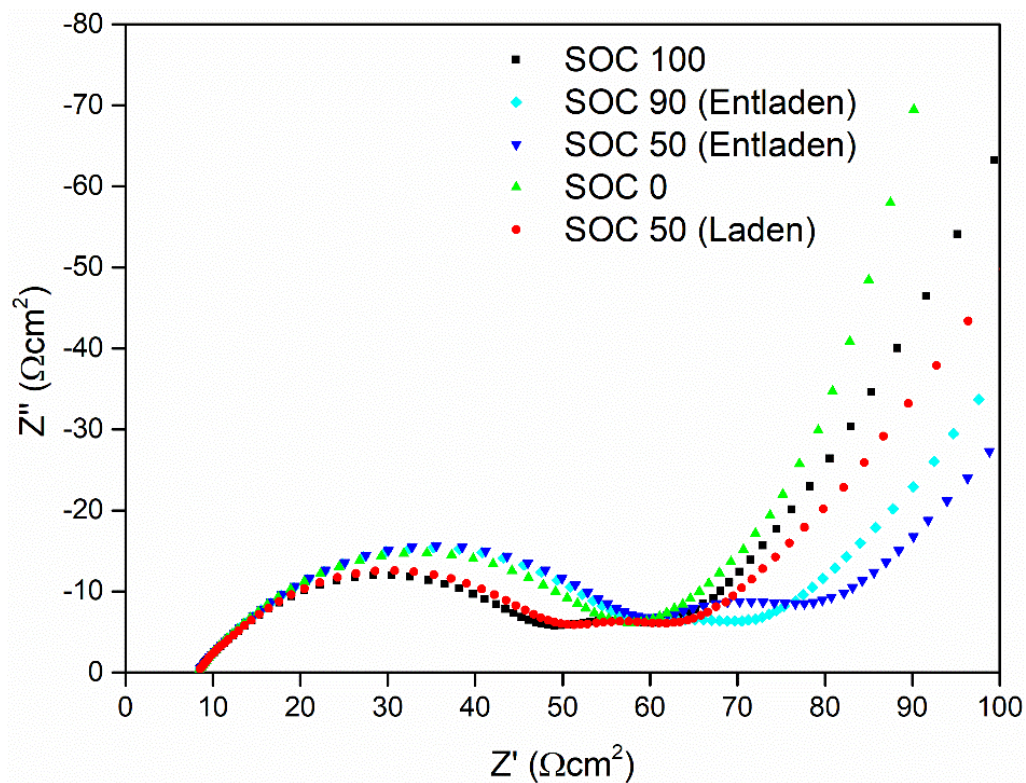


Abbildung 77. Nyquistplot von Vollzellspektren. Die Spektren der Zelle bei verschiedenen Ladezuständen während der unterschiedlichen Laderichtungen sind dargestellt. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert.

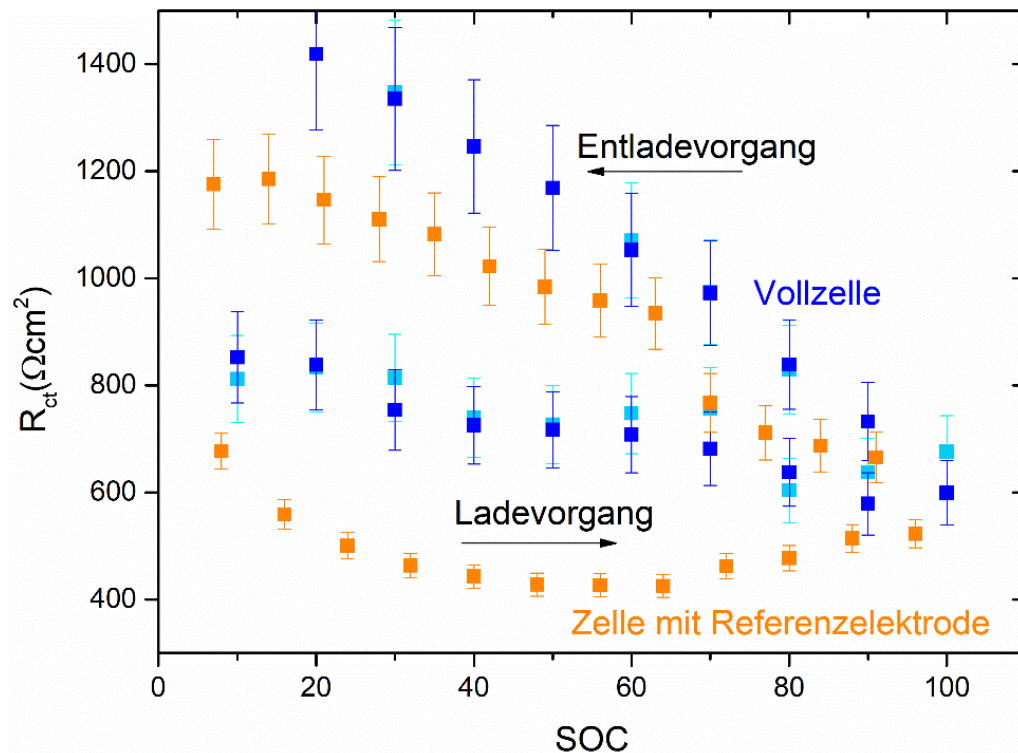


Abbildung 78. SOC Abhängigkeit des  $R_{ct}$ . Vergleich der Fitwerte welche aus Kathodenspektren einer Zelle mit Referenzelektrode (orange) erhalten wurden mit den Werten aus Spektren einer Vollzelle (blau und hellblau; zwei Zyklen). Die Widerstände sind auf die interne Kathodenoberfläche normiert.

### 8.3. Überprüfung der Ratenfähigkeit

Zur Überprüfung inwieweit sich die Grenzflächenwiderstände auf die Ratenfähigkeit der Vollzellen auswirken, wurden verschiedene Vollzellen mittels eines C-Raten Tests zyklert.

Hierbei wurde die Zelle vor jedem Entladevorgang mit C/6 geladen und dann mit unterschiedlichen C-Raten entladen. Mit jeder Entlade-C-Rate wurden drei Zyklen durchgeführt.

In Abbildung 79 ist für verschiedene Zellen die Ratenfähigkeit bei verschiedenen Entlade-C-Rate dargestellt. Hierbei wird die bei der jeweiligen C-Rate erreichte Kapazität  $Q$  auf die maximalen Kapazität  $Q_{max}$  der Zelle normiert. Bei den dargestellten Zellen handelt es sich um eine Zelle mit einer flüssig prozessierten Kathode und drei Zellen mit trocken prozessierten Kathoden. Eine dieser Zellen wurde mit unbeschichteter Al-Folie als Stromableiter aufgebaut. In den anderen beiden Zellen wurde C-beschichtete Al-Folie eingesetzt, bei diesen Zellen unterscheidet sich die Dicke der Kathode. Alle vier Zellen enthalten Kathoden mit einem LFP-Anteil von 66,8 Gew.-%. Die maximale Kapazität der Zellen wurde über einen Entladevorgang



---

bei C/50 ermittelt. Die Zelle mit flüssig prozessierter Kathode weist die höchste C-Ratenfähigkeit auf. Diese erreicht bei 1C 70 % ihrer theoretischen Kapazität.

Die Verwendung von unbeschichteter Aluminiumfolie als Stromableiter führt zu sehr hohen Zellwiderständen (siehe 6.1.1). Dies zeigt sich auch in der Ratenfähigkeit der Zellen. Mit C/20 wurden bereits nur noch 0,2 % der Kapazität erhalten, welche mit C/50 im ersten Ladevorgang erreicht wurde. Die Verwendung einer kohlenstoffbeschichteten Aluminiumfolie verbessert die Ratenfähigkeit deutlich. Hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Zellen mit unterschiedlicher Kathodendicke erkennbar. Bei einer Kathode von 40  $\mu\text{m}$  Dicke sinkt die erreichte Kapazität bei C/3 auf 70 % ab. Bei dieser C-Rate wird bei einer 100  $\mu\text{m}$  dicken Kathode noch 95 % der maximalen Kapazität erhalten. Bei 1 C liefern die trocken prozessierten Kathoden schlechtere Ergebnisse als die Kathoden, welche mittels flüssiger Prozessierung hergestellt wurden. Hier lässt sich auch mit der 100  $\mu\text{m}$  dicken Kathode nur noch 25 % der Kapazität erreichen.

Der Unterschied der erreichten Kapazitäten zwischen den Zellen unterschiedlicher Kathodendicke, stimmt mit den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie überein. Der ionische Widerstand durch die Kathode ist zwar höher in der Kathode mit 100  $\mu\text{m}$  Dicke, der irreversible Grenzflächenwiderstand ist jedoch bei den Kathoden mit 40  $\mu\text{m}$  Dicke um 30  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  höher als bei den Kathoden mit 100  $\mu\text{m}$  Dicke.

Die Zellen mit flüssig prozessierten Kathoden weisen diesen irreversiblen Widerstand nicht auf. Ebenfalls ist hier kein Widerstand zur Polymerelektrolytschicht vorhanden. Daher ist in diesen Zellen die Ratenfähigkeit besser. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Zellen mit trocken prozessierten Kathoden enthalten jedoch diese zusätzlichen Widerstände. Der Widerstand zur Polymerelektrolytschicht kann zwar mittels Kalandrieren verringert werden, (siehe 6.1.2) allerdings ist der irreversible Prozess in diesen kalandrierten Zellen deutlich größer.



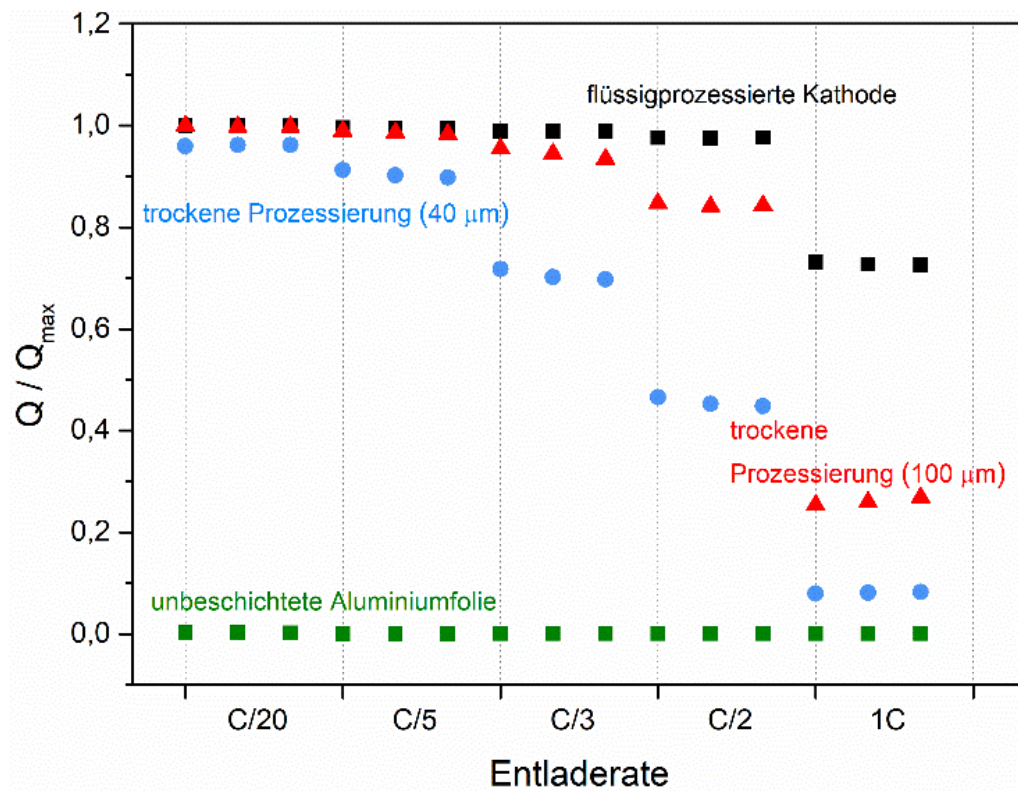


Abbildung 79. Ratenfähigkeit der verschiedenen modifizierten Zellen. Die Werte einer Zelle mit flüssig prozessierter Kathode (schwarz), werden mit den Werten der Zellen mit trocken prozessierten Kathoden verglichen. Hierbei handelt es sich um eine Zelle in welcher unbeschichtete Aluminiumfolie als Stromableiter dient (grün), und zwei Zellen mit kohlenstoffbeschichteter Aluminiumfolie mit zwei unterschiedlich dicken Kathoden (blau und rot). Der LFP-Anteil beträgt in allen Kathoden 66,8 Gew.-%.



---

## 9. Resümee, Zusammenfassung und Ausblick

---

### 9.1. Resümee

Im Zuge dieser Arbeit konnten die Grenzflächen in trocken prozessierten LFP/PEO-LiTFSI Kompositkathoden und die Grenzflächen der Kompositkathoden zu den benachbarten Schichten charakterisiert und teilweise optimiert werden. Hierzu wurden vielfältige Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Diese Charakterisierung wurde durch die Methodenentwicklung der Hauptcharakterisierungsmethode, der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, ermöglicht. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie und die hiermit durchgeführten Grenzflächenexperimente wurden ergänzend eingesetzt. Weiterführende Erkenntnisse wurden mittels REM-EDX, ToF-SIMS und ICP-OES erhalten.

Die detaillierte impedanzspektroskopische Charakterisierung ermöglicht die Zuordnung der einzelnen Widerstände im Impedanzspektrum einer Vollzelle zu den entsprechenden Effekten. In Abbildung 80 sind Nyquistplots der Spektren einer Vollzelle im Ausgangszustand und bei SOC 50 nach mehreren Zyklen dargestellt. Die Fitkurven der einzelnen Widerstände sind farbig eingezeichnet. In der schematisch dargestellten Vollzelle (links) ist die Herkunft dieser Widerstände eingezeichnet und mittels Farbkennzeichnung zugeordnet.

Die dargestellten Spektren stammen von einer Zelle mit kohlenstoffbeschichteter Aluminiumfolie als Stromableiter. Daher ist an der, in der schematischen Darstellung in hellrot eingezeichneten Grenzfläche zwischen Ableiter und Kompositkathode kein Widerstand im Ausgangszustand detektierbar. Unter Verwendung von unbeschichtetem Aluminium wäre eine starke Überlagerung mit den Widerständen zwischen den beiden Elektroden und dem Polymerelektrolyten zu erwarten (orange und rot).

Nach der Zyklierung sind die Widerstände zum Polymerelektrolyten und der Widerstand des Elektrolyten unverändert. Allerdings lassen sich zwei zusätzliche Widerstände detektieren. Der irreversible Widerstand, welcher nach dem ersten Ladevorgang auftritt, überlagert stark mit den Widerständen zum Polymerelektrolyten. Der irreversible Widerstand resultiert vermutlich aus einer Reaktionsschicht, welche in der schematischen Darstellung als blaue Schicht an der Grenzfläche zum Stromableiter eingezeichnet ist.

Der *charge transfer* Widerstand (violett) lässt sich bei Frequenzen unter 100 Hz fitten. Dieser überlagert stark mit dem Widerstand für die Ionen in der Kathode (grün).

Somit sind alle Widerstände einer Vollzelle eindeutig einer Ursache zugeordnet.

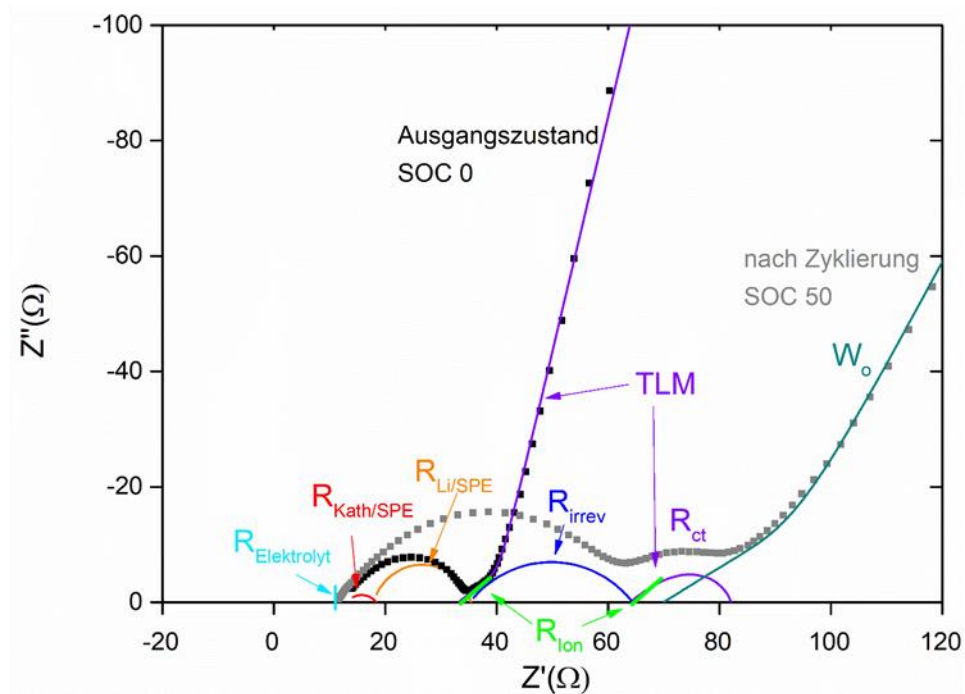
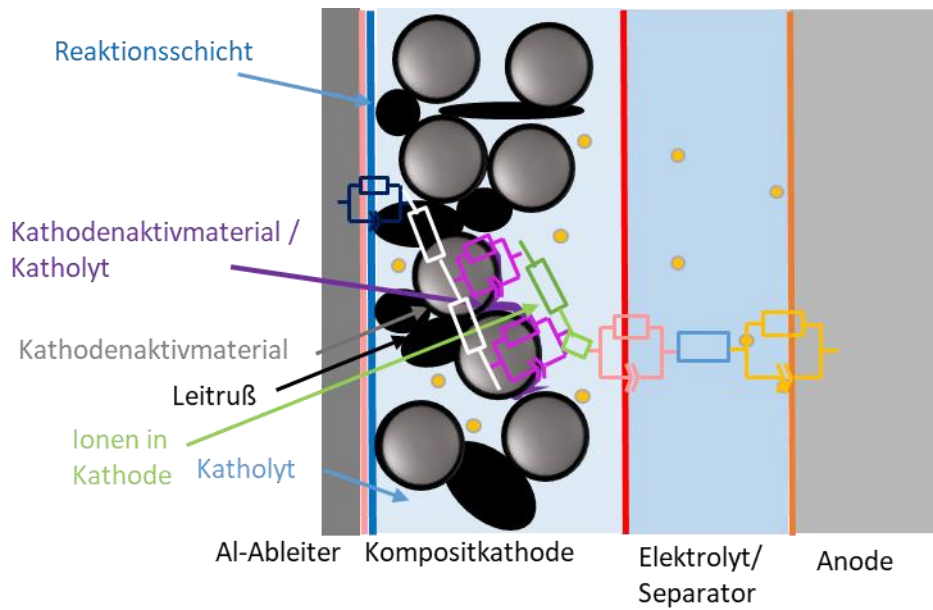


Abbildung 80. Nyquistplot der Spektren einer Vollzelle im Ausgangszustand und bei SOC 50 nach dem Zyklieren.

Die einzelnen Beiträge, welche zur Impedanz der Zellen beitragen sind farbig dargestellt. Im Spektrum der zyklierten Zelle (grau) lassen sich zusätzlich zu den Widerständen welche im Ausgangszustand vorhanden sind der *charge transfer* Widerstand und der, der postulierten Reaktionsschicht ( $R_{irrev}$ ) bestimmen.

---

Aufgrund einer detaillierten Charakterisierung des *charge transfer* Widerstandes mittels Impedanzspektroskopie, wie sie in diesem Maße bisher noch nicht durchführt wurde, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein SOC- und laderichtungsabhängiger Verlauf des *charge transfer* Widerstandes nachgewiesen, welcher Rückschlüsse auf den Lithiierungsmechanismus des LFP zulässt. Trotz der Popularität des LFP als Kathodenaktivmaterial, ist dieser Mechanismus bisher nicht geklärt.

Die in dieser Arbeit gezeigte Aufklärung eines unbekannten Grenzflächenprozesses, zeigt die reichlichen Möglichkeiten auf, welche sich durch das richtige Einsetzen der Impedanzspektroskopie und die Kombination dieser mit anderen Charakterisierungsmethoden ergeben.

Die Tatsache, dass dieser unbekannte Widerstand auf die Prozessierung der Kathoden zurückzuführen ist, verdeutlicht die vielfältigen Faktoren welche auf die Zellwiderstände einwirken. Diese müssen im Ganzen berücksichtigt werden, um Zellen mit geringen Widerständen, also mit einer guten Ratenfähigkeit zu erhalten.

## 9.2. Zusammenfassung und Ausblick

Im Folgenden werden die im Zuge dieser Arbeit erhaltenen Informationen über die verschiedenen Grenzflächen einer Kompositkathode zusammengefasst. Ergänzende Untersuchungen um das Verständnis einzelner Beiträge zu erweitern, sind bei dem jeweiligen Beitrag aufgeführt.

Der Grenzflächenwiderstand zwischen **Kompositkathode und Aluminiumstromableiter** wurde über den Aufbau ionisch blockierender Zellen mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Über XPS, REM-EDX und ToF-SIMS wurde nachgewiesen, dass die Oberfläche der Kompositkathode bedingt durch die Prozessierung hauptsächlich aus PEO-LiTFSI besteht. Dies erschwert eine elektronische Anbindung des Stromableiters an das Leitnetzwerk der Kathode.

In REM-EDX-Aufnahmen ist zu erkennen, dass eine Kohlenstoffbeschichtung auf der Aluminiumfolie die Anbindung an das Leitnetzwerk der Kathode aus LFP und Leitruf gewährleistet. Für Zellen mit einer solchen Kohlenstoffbeschichtung auf dem Al-Stromableiter wurden mittels EIS geringere Widerstände gemessen als für Zellen mit unbeschichtetem Stromableiter.

Der Grenzflächenwiderstand zwischen **Kompositkathode und Polymerelektrolyt** wurde mittels EIS in kathodensymmetrischen Zellen analysiert und konnte über eine Verbesserung des mechanischen Verbindungsprozesses der beiden Schichten minimiert werden.

---

Um Informationen über die Grenzfläche zwischen **Aktivmaterial und Katholyt** innerhalb der Kompositkathode zu erhalten, wurde die chemische Stabilität der eingesetzten Materialien in XPS Grenzflächenexperimenten untersucht. Bei keinem der durchgeführten Grenzflächenexperimenten (LFP+ PEO /LiTFSI und FP+ PEO) ließen sich Reaktionsprodukte detektieren. An der Grenzfläche zwischen dem Aktivmaterial LFP und dem umgebenden PEO-LiTFSI Katholyten wird also keine Reaktionsschicht erwartet. Um sicherzugehen, dass zwischen dem delithiierten Aktivmaterial, welches im geladenen Zustand vorliegt (FP), und dem Katholyten ebenfalls keine Reaktion auftritt, müsste zukünftig auch die Grenzfläche zwischen dem FP und LiTFSI untersucht werden.

Über impedanzspektroskopische Untersuchungen an Zellen mit Referenzelektrode lassen sich die Vollzellspektren in Spektren der jeweiligen Halbzellen zerlegen. Durch das Zyklieren dieser Zellen werden Kenntnisse über die Widerstände erlangt, welche im Betrieb der Kompositkathode eine Rolle spielen. Im teilgeladenen Zustand wird an der inneren Kathodengrenzfläche zwischen Aktivmaterial und Katholyt der *charge transfer* Widerstand detektiert. Dieser Widerstand zeigt eine Abhängigkeit vom Ladezustand und der Laderichtung.

Aus den im XPS Grenzflächenexperiment erhaltenen Verschiebungen der Kernniveaus wurde eine geringe Bandverbiegung an der Grenzfläche zwischen LFP Dünnschicht und LiTFSI detektiert. Diese ermöglicht einen guten  $\text{Li}^+$ -Ionen Transfer vom LFP in das LiTFSI. In die Gegenrichtung wird dieser Transfer durch die Bandverbiegung erschwert. Dies ist in Einklang mit den über EIS ermittelten Werten für den *charge transfer* Widerstand. Diese zeigen deutlich höhere Widerstände während des Entladevorgangs. Nach dem *core shell* Modell liegt ab Beginn der Entladung LFP am Rande des Partikels vor. Für eine weiterführende Charakterisierung wäre ein Grenzflächenexperiment an der Grenzfläche FP/LiTFSI interessant, da die  $\text{Li}^+$ -Ionen während des Ladevorgangs nach dem *core shell* Modell in das FP transportiert werden.

Um zu untersuchen ob sich die, im XPS-Grenzflächenexperiment ermittelten Bandverbiegungen mit dem mittels EIS bestimmten SOC-abhängigen *charge transfer* Widerstand in Einklang bringen lassen, könnten Grenzflächenexperimente an LFP in verschiedenen Ladezustände durchgeführt werden. Teilgeladenes LFP für solche Grenzflächenexperimente, ist möglicherweise durch das Sputtern teillithierter Dünnschichten oder mittels chemischer Delithiierung des Pulvers zu erhalten. Der elektrochemische Lithierungsmechanismus und der Einfluss des *core shell* Modells sind jedoch hiermit nicht abbildbar. Daher könnte ein solches Experiment nur mittels elektrochemischer *in-situ* Delithiierung einer LFP Dünnschicht unter sehr hohem präparativem Aufwand durchgeführt werden.

In EIS-Kathodenspektren wird während des ersten Ladevorgangs ein **irreversibler Anstieg des Grenzflächenwiderstandes** detektiert. Über vielfältige Variationen der Kathode und den Einsatz von delithiertem LFP wurde ermittelt, dass dieser zusätzliche Widerstand

---

wahrscheinlich durch eine Zersetzung des LiTFSI hervorgerufen wird. Diese Zersetzung findet vermutlich an der Grenzfläche zwischen Kompositkathode und Aluminiumstromableiter statt. Über XPS Messungen wurden Zersetzungsprodukte des LiTFSI schon nach der Prozessierung mittels Kalandrierens auf der Oberfläche der Kompositkathoden detektiert. Diese Zersetzungsprodukte reagieren möglicherweise während des Ladevorgangs elektrochemisch bedingt weiter.

Um die postulierte Grenzschicht, welche durch die LiTFSI Zersetzung entsteht, analytisch nachzuweisen, müssten weitere Analysen durchgeführt werden. In REM-EDX Aufnahmen zyklierter Kathoden ist keine Grenzschicht zu erkennen. Hier wäre TEM eine geeignete Methode, da hiermit eine höhere Ortsauflösung als mittels REM- EDX erzielt wird.

Um die Ausbildung dieser Grenzschicht und den daraus folgenden Widerstandsanstieg zu verhindern, sollten gezielte Veränderungen der Prozessierung stattfinden. Zum einen sollte der Siliziumgehalt an der Oberfläche der Kompositkathode minimiert werden. Hierfür müssten die kleinsten Partikel des PEO Pulvers ( $<50\text{ }\mu\text{m}$ ) vor der Prozessierung herausgesiebt werden. Zudem sollte die bisher zum Kalandrieren eingesetzte silikonisierte Mylar-Folie durch eine nicht silikonisierte Folie ersetzt werden. Durch eine Modifikation des Kalandrierprozesses, mit verminderten Temperaturen und Drücken, sollte sich außerdem die, durch diesen Prozess verursachte, Zersetzung des LiTFSI verhindern lassen.

In Zellen, welche eine solche modifizierte, trocken prozessierte Kathoden enthalten, in welchen eine kohlenstoffbeschichtete Aluminiumfolie als Stromableiter verwendet wird und der Grenzflächenwiderstand zum Polymerelektrolyten durch ein Verbinden der Schichten durch Kalandrieren minimiert ist, werden minimale Widerstände auf der Kathodenseite erwartet. Da der *charge transfer* Widerstand keine Abhängigkeit von der Prozessierung aufweist, sollten nach Minimierung der anderen Widerstände, die Zellen mit trocken prozessierten Kathoden eine genauso gute Ratenfähigkeit aufweisen, wie die Zellen mit flüssig prozessierten Kathoden.





---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1. Schematische Darstellung einer Lithiumpolymerbatterie mit einer Kompositkathode und einer Li Metallanode. Die verschiedenen Grenzflächen sind markiert und die Widerstände eingezeichnet. ....	2
Abbildung 2. Schematischer Aufbau einer Lithium-Batterie mit Li <sup>+</sup> - und Elektronentransport während des Entladevorgangs. ....	10
Abbildung 3. Schematische Darstellung der Definition der Tortuosität. Verhältnis Weglänge der Ionen in einer Kompositkathode zur Kathodendicke. ....	14
Abbildung 4. Thermische Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte. Die hellgrüne Linie beschreibt die Leitfähigkeit von PEG-LiTFSI. PEG ist die kürzerkettige Form des in dieser Arbeit eingesetzten PEO. Aus Kamaya et al. <sup>36</sup> .....	17
Abbildung 5. Schematische Darstellung des Lithium-Ionentransports in PEO nach Xu. <sup>7</sup> .....	17
Abbildung 6. Resonanzstrukturen des TFSI <sup>-</sup> Anions. <sup>7</sup> .....	18
Abbildung 7. Lade-/Entladekurven einer Zelle mit LFP Kathode, Lithiummetall-Anode und einem Polymerelektrolyten. Die Zelle wurde mit C/50 geladen bzw. entladen. Die Spannung ist über der Kapazität und dem Ladezustand aufgetragen. ....	20
Abbildung 8. Kristallstruktur des LFP aus Zaghbi et al. <sup>47</sup> .....	21
Abbildung 9. Schematische Darstellung des Delithiierungsmechanismus eines LFP-Partikels. Abwandlung des <i>core shell</i> Modells nach Srinivasan. <sup>53</sup> .....	23
Abbildung 10. Schematische Darstellung des Lithiierungsmechanismus in einem LFP-Partikel nach dem <i>domino-cascade</i> Modell. Aus Delmas et al. <sup>54</sup> .....	24
Abbildung 11. Schematische Darstellung einer Zwischenschicht welche die Lithium-Ionen durchdringen müssen. ....	28
Abbildung 12. Schematische Darstellung der Bedingungen für elektrochemisch stabile Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden. Nach Goodenough. <sup>27</sup> .....	28
Abbildung 13. a) Prinzip der XPS: Energiebanddiagramm und wichtigste Energiegrößen. b) Messprinzip eines Photoelektronen-Spektrometers, nach Fuchs. <sup>66</sup> .....	31
Abbildung 14. Auftragung experimenteller Werte der mittleren freien Weglänge $\lambda$ der Elektronen im Festkörper über der kinetischen Energie. Über die freie Weglänge lässt sich die Oberflächenempfindlichkeit der XPS bestimmen. <sup>69</sup> ....	32
Abbildung 15. Darstellung der eingesetzten Materialien, aus welchen die zum Aufbau der Testzellen verwendeten Komponenten bestehen. ....	33
Abbildung 16. Schematischer Aufbau verschiedener Testzellen. (a) Vollzelle, (b) ionisch blockierende Zelle, (c) kathodensymmetrische Zelle, (d) anodensymmetrische Zelle, (e) Vollzelle mit Referenzelektrode.....	37
Abbildung 17. Sekundärelektronenaufnahme und Rückstreuelektronenaufnahme des Querschnitts einer zyklierten Zelle. Die Lithium-Anode ist nicht zu erkennen. Die Zelle enthält eine Kathode mit 50,2 Gew.-% LFP einer Dicke von 87 $\mu\text{m}$ und eine C-beschichtete Al-Folie als Stromableiter. Die einzelnen Schichten sind erkennbar und ihre Dicke wurde bestimmt. ....	39
Abbildung 18. Darstellung des Aufbaus einer Vollzelle mit Referenzelektrode. ....	41
Abbildung 19. Schematische Darstellung der Lithiierung einer Referenzelektrode in einer Vollzelle. ....	42

Abbildung 20. Potentialverlauf der Lithiierung der Referenzelektrode. Das Potential der jeweiligen Elektrode gegen die Referenz ist über der Lithiierungsdauer aufgetragen. Es handelt sich um die Lithiierung einer Vollzelle welche von beiden Elektroden erfolgte.....	43
Abbildung 21. Beispielhaftes Impedanzspektrum im Nyquist-Plot, gefittet mit dem angegebenen Ersatzschaltbild. Die einzelnen Beiträge des Ersatzschaltbildes sind separat modelliert dargestellt.....	46
Abbildung 22. Ersatzschaltbild zum TLM. Darstellung exemplarisch mit $n=3$ .....	48
Abbildung 23. Schematische Darstellung des Ultrahochvakuumsystems Daisy-Bat. <sup>87</sup> .....	50
Abbildung 24. Schematische Darstellung einer Verdampfungsquelle nach Luschitz. Eine solche Quelle diene im Rahmen dieser Arbeit zur Verdampfung von PEO und LiTFSI. Aus Precht. <sup>91</sup> .....	52
Abbildung 25. Schematische Darstellung eines Grenzflächenexperimentes. ....	53
Abbildung 26. Pulverdiffraktogramme der LFP und FP Pulver.....	59
Abbildung 27. Photoemissionsspektren von LFP Pulver und chemisch delithiertem LFP Pulver (FP Pulver) und einer gesputterten LFP Dünnschicht. Die Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. In dunkelblau ist der Untergrund dargestellt, in rot, dunkelrot und grün die Emissionen der einzelnen Komponenten. ....	60
Abbildung 28. Fe2p Photoelektronenspektren von chemisch delithiertem FP und elektrochemisch delithiertem FP. ....	65
Abbildung 29. Photoemissionsspektren von aufgedampftem LiTFSI im Vergleich zu LiTFSI Pulver. Fitkurven die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt (blau: Untergrund, grün: Emissionen des LiTFSI, rot: Emissionen von Adsorbaten und Zersetzungsprodukten) .....	67
Abbildung 30. Schematische Darstellung einer kathodensymmetrischen Zelle. ....	70
Abbildung 31. Schematische Darstellung einer Zelle mit ionisch blockierenden Elektroden. ....	71
Abbildung 32. Nyquistplot (oben) und Bodeplot (unten) einer Vollzelle und vergleichbaren lithium- und kathodensymmetrischen Zellen. Die Impedanz der symmetrischen Zellen wurde, aufgrund der symmetrischen Anordnung, durch 2 geteilt. Die Verschiebung auf der x-Achse des Nyquistplots wurde zur besseren Visualisierung gewählt.....	73
Abbildung 33. Ersatzschaltbild zum Fitten eines Vollzellspektrums mit den Fitparametern aus symmetrischen Zellen. Das Ersatzschaltbild für kathodensymmetrische Zellen ist in rot hinterlegt. Dieses besteht aus einem seriellen Widerstand ( $R_{ser. Kath.}$ ), einem den Grenzflächenprozess abbildenden R-CPE Element und einem <i>Transmission Line Model</i> . Das Ersatzschaltbild für lithiumsymmetrische Zellen ist in schwarz hinterlegt. Dieses besteht ebenfalls aus einem seriellen Widerstand und einem R-CPE Element für den Grenzflächenprozess. Ein weiteres CPE-Element bildet den niederfrequenten Anteil ab. ....	74
Abbildung 34. Nyquistplot eines Vollzellspektrums im Ausgangszustand (blau). Die Simulations- und Fit-Parameter sind in Tabelle 8 aufgeführt. (Simulation: rot und Vollzellfit: hellblau). Das Spektrum ist auf die geometrische Kathodenfläche normiert. ....	76
Abbildung 35. Kathodenspektren aus Zellen mit Referenzelektrode. Es sind charakteristische Artefakte abgebildet.....	78

Abbildung 36. Nyquistplot (oben) und Bodeplot (unten) von Halbzellspektren welche aus symmetrischen Zellen und aus einer Vollzelle mit Referenzelektrode gewonnen wurden. Zur Darstellung der Kathodenhalbzelle wurde das in der kathodensymmetrischen Zelle gemessene Spektrum durch 2 geteilt. Die Verschiebung auf der x-Achse des Nyquistplots wurde zur besseren Visualisierung gewählt. Die Spektren in Nyquistplot sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	80
Abbildung 37. Nyquistplot einer blockierenden Zelle mit einer Kompositkathode (50, 2 Gew.-% LFP) zwischen unbeschichteter Aluminiumfolie als Elektroden nach dem Aufbau und nach 12 h bei 80 °C. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	82
Abbildung 38. Nyquistplot einer blockierenden Zelle mit einer Kompositkathode (50, 2 Gew.-% LFP) zwischen unbeschichteter Aluminiumfolie als Elektroden nach dem Aufbau und nach 48 h bei 80 °C. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	83
Abbildung 39. Sekundärelektronenbilder des Randbereichs einer Kompositkathode mit 33,6 Gew.-% LFP im Ausgangszustand in zwei Vergrößerungen. Die zu erkennenden Poren sind auf die Instabilität des PEO im Elektronenstrahl zurückzuführen. ....	84
Abbildung 40. Rückstreuелеktronenaufnahme (a) und Sekundärelektronenaufnahme (b) der Grenzfläche Kompositkathode/ Aluminiumstromableiter. Die Kohlenstoffbeschichtung auf dem Aluminium ist im Sekundärelektronenbild deutlich zu erkennen (dunkel). Diese ist inhomogen und weist im Mittel eine Dicke von ca. 1 $\mu\text{m}$ auf. Die Kohlenstoffbeschichtung ist auch in a) zu erkennen und steht in Kontakt zu den hier deutlich erkennbaren LFP Partikeln. ....	85
Abbildung 41. Photoemissionsspektren der S2p, C1s und O1s Emissionen von fünf verschiedenen Proben. Ermittlung der Zusammensetzung der Kathodenkomposite über den Vergleich mit reinen Materialien (LFP Pulver und PEO+LiTFSI Schicht). Die Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. ....	87
Abbildung 42. Photoelektronenspektren an Oberflächen von gealterten und geladenen Kathoden, von einer angekratzten geladenen Kathode und von Aluminiumfolien, welche einer geladenen und einer gealterten Zelle entnommen wurden. ....	91
Abbildung 43. Nyquistplot kathodensymmetrischer Zellen. Die Spektren der Zelle im Ausgangszustand und nach 12 h bei 80 °C werden verglichen. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	94
Abbildung 44. Nyquist Plot kathodensymmetrischer Zellen mit unterschiedlicher Kathodendicke. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	95
Abbildung 45. Vergleich der Kontaktierungsmöglichkeiten der Kompositkathode mit dem Polymerelektrolyten. Es sind schematische Darstellung der beiden Kontaktierungsprozesse und Fotografien der Kathode-Polymerelektrolytverbände dargestellt. ....	96
Abbildung 46. Nyquistplot kathodensymmetrischer Zellen. Vergleich der Kontaktierung der Schichten mittels des Pressprozesses (blau) und des Kalandrierprozesses (grün). Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	96

Abbildung 47. Spektren kathodensymmetrischer Zellen unterschiedlicher Dicke und unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Bestimmung des ionischen Widerstandes der Kathoden ist eingezeichnet. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	98
Abbildung 48. Abhängigkeit des ionischen Widerstandes von der Kathodendicke. Die Werte wurden aus kathodensymmetrischen Zellen mit Kathoden mit 50,2 Gew.-% LFP erhalten. ....	99
Abbildung 49. Anhängigkeit des dickenunabhängigen $R_{ion}$ von dem Aktivmaterialanteil in der Kathode. ....	100
Abbildung 50. Ermittelte Werte für die Tortuosität in Abhängigkeit von $\epsilon$ unter Annahme von $\kappa=1,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm (schwarz) und an den theoretischen Wert der Tortuosität bei $\epsilon=1$ angepasste Werte (rot).....	102
Abbildung 51. Imaginärteil der Impedanz der Kathodenseite (66,8 Gew.-% LFP, 100 $\mu$ m Dicke) einer Vollzelle aufgetragen über der Frequenz. Die Spektren bei den Ladezuständen SOC 0, SOC 10 und SOC 100 wurden mittels einer Referenzelektrode aufgenommen und sind im Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 Hz dargestellt. ....	103
Abbildung 52. Kathodenspektren aus einer Vollzelle (66,8 Gew.-% LFP, 80 $\mu$ m Dicke) mit Referenzelektrode bei verschiedenen Ladezuständen. Die zwei Widerstände, welche durch das Zyklieren der Zellen entstehen $R_{irrev}$ und $R_{ct}$ sind gekennzeichnet. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	104
Abbildung 53. Kathodenspektren (66,8 Gew.-% LFP, 100 $\mu$ m Dicke) einer Zelle mit Referenzelektrode bei verschiedenen Ladezuständen. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	105
Abbildung 54. Nyquistplot von Vollzellspektren mit Kathoden eines LFP Anteils von 50,2 Gew.-% und unterschiedlicher Dicke. Die Spektren des Ausgangszustandes und nach dem ersten Ladevorgang sind dargestellt. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	108
Abbildung 55. Differenz der flächenspezifischen Grenzflächenwiderstände zwischen dem Ausgangszustand und nach dem ersten Ladevorgang für Vollzellen mit verschiedenen Kathoden. Es sind Mittelwerte aus je mindestens drei Zellen der gleichen Kathode aufgeführt. ....	108
Abbildung 56. Spektren kathodensymmetrischer Zellen (CSC) aus Kathoden mit chemisch delithiertem (L)FP (66,8 Gew.-% LFP, 100 $\mu$ m Dicke) im Vergleich zu LFP im Ausgangszustand (66,8 Gew.-% LFP, 100 $\mu$ m Dicke). Diese werden mit Spektren elektrochemisch geladener Kathoden (66,8 Gew.-% LFP, 100 $\mu$ m Dicke) und chemisch geladener Kathoden (66,8 Gew.-% LFP, 55 $\mu$ m Dicke) aus Vollzellen mit Referenzelektrode (RC) verglichen. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	110
Abbildung 57. Schematischer Aufbau einer kathodensymmetrischen Zelle mit Referenzelektrode. Bei einer der Kathoden handelt es sich um eine mit LFP Pulver hergestellte, bei der anderen um eine Kathode welche mit delithiertem (L)FP Pulver hergestellt wurde.....	111

Abbildung 58. Nyquistplot von Kathodenspektren mit FP-Kathoden. Das schwarze Spektrum wurde in einer klassischen kathodensymmetrischen Zelle (CSC) gemessen, das grüne Spektrum in einer kathodensymmetrischen Zelle mit Referenzelektrode (CRC). Diese enthält neben der FP Kathode eine LFP Kathode im Ausgangszustand. Diese LFP-Kathode wurde in der CRC geladen, das Spektrum im geladenen Zustand (FP) ist in blau dargestellt. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	111
Abbildung 59. Anstieg des $R_{if}$ während des ersten Ladevorgangs für Zellen welche Kathoden mit PEO unterschiedlicher Partikelgrößen enthalten. Der $SiO_2$ -Gehalt der jeweiligen Fraktionen ist aufgeführt. Für jede Fraktion wurden mindestens drei Zellen aufgebaut. ....	116
Abbildung 60. Schematische Vorstellung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche Kompositkathode/ Stromableiter. ....	120
Abbildung 61. Photoemissionsspektren der Abscheidung von PEO auf LFP. Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. Am rechten Rand sind die jeweiligen Depositionszeiten des PEO angegeben. ....	122
Abbildung 62. Verlauf der Signalflächen der C1s Emissionen während der PEO Deposition. ....	124
Abbildung 63. Abschwächung und Aufwachsen der jeweiligen Emissionen während der PEO Deposition. Die jeweiligen Signalflächen sind auf die Flächen des reinen Materials normiert. ....	125
Abbildung 64. O1s Photoemissionsspektren der Abscheidung von PEO auf LFP. Es sind Spektren nach 600 s PEO Evaporation aufgeführt. Das untere Spektrum wurde direkt nach der Evaporation gemessen, das obere Spektrum wurde nach einer Stunde bei 95 °C gemessen. Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt ....	126
Abbildung 65. Photoemissionsspektren der Abscheidung von LiTFSI auf LFP. Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. Am rechten Rand sind die jeweiligen Depositionszeiten des LiTFSI angegeben...	129
Abbildung 66. Verlauf der Signalflächen der C1s Emissionen während der LiTFSI Deposition. ....	130
Abbildung 67. Abschwächung und Aufwachsen der jeweiligen Emissionen während der LiTFSI Deposition. Die jeweiligen Signalflächen sind auf die Flächen des reinen Materials normiert. ....	130
Abbildung 68. Sekundärelektronenkante der gesputterten LFP Schicht. Die Biasspannung von -6 eV ist bereits abgezogen. ....	133
Abbildung 69. Links: Verlauf der Valenzbandmaxima in Abhängigkeit von der Depositionszeit des LiTFSI. Die Berechnung erfolgte aus den jeweiligen Kernniveaus. Rechts: Energiebanddiagramm der Grenzfläche LFP/LiTFSI....	133
Abbildung 70. Links: Verlauf der Valenzbandmaxima der Emissionen von LFP und PEO in Abhängigkeit von der Depositionszeit des PEO. Rechts: Energiebanddiagramm der Grenzfläche LFP/PEO. ....	134
Abbildung 71. Schematische Darstellung der PEO Abscheidung auf LFP/FP Presslingen. ....	135
Abbildung 72. Photoemissionsspektren der Abscheidung von PEO auf LFP Pulver (oben) und FP Pulver (unten). Fitkurven und die Zuordnung zu einzelnen Emissionen sind ebenfalls aufgeführt. Am rechten Rand sind die jeweiligen Depositionszeiten des PEO angegeben. ....	136

Abbildung 73. Ersatzschaltbild für den Fit der Kathodenspektren. Dieses Ersatzschaltbild besteht aus einem seriellen Widerstand $R(\text{serial})$ einem R-CPE Element, welches den Grenzflächenwiderstand zwischen Kompositkathode und SPE beschreibt, einem TLM welches die kathodeninternen Widerstände abbildet und einem Warburg Element, welches die Verarmung im Elektrolyten bei niedrigen Frequenzen beschreibt. ....	137
Abbildung 74. SOC Abhängigkeit des $R_{ct}$ . Die Widerstände sind auf die interne Kathodenoberfläche normiert. Die dargestellten Fitwerte wurden aus Spektren von flüssig prozessierten Kathoden in einer Zelle mit Referenzelektrode erhalten. Es sind die Ergebnisse der Messungen aus zwei Lade/Entladezyklen dargestellt. Außerdem sind schematische Darstellungen eines (L)FP Partikels aufgeführt, welche dem <i>core shell</i> Modell entsprechen. ....	138
Abbildung 75. SOC Abhängigkeit des $R_{ct}$ . Vergleich der Fitwerte verschiedener <i>charge transfer</i> Widerstände, welche aus Zellen mit trocken prozessierten Kathoden erhalten wurden mit denen, von Zellen mit flüssig prozessierten Kathoden. Die Widerstände sind auf die interne Kathodenoberfläche normiert. ....	140
Abbildung 76. Arrheniusauftragung der verschiedenen Widerstände. Aus der Temperaturabhängigkeit lässt sich die jeweilige Aktivierungsenergie ermitteln.....	144
Abbildung 77. Nyquistplot von Vollzellspektren. Die Spektren der Zelle bei verschiedenen Ladezuständen während der unterschiedlichen Laderichtungen sind dargestellt. Die Spektren sind auf die geometrische Kathodenoberfläche normiert. ....	148
Abbildung 78. SOC Abhängigkeit des $R_{ct}$ . Vergleich der Fitwerte welche aus Kathodenspektren einer Zelle mit Referenzelektrode (orange) erhalten wurden mit den Werten aus Spektren einer Vollzelle (blau und hellblau; zwei Zyklen). Die Widerstände sind auf die interne Kathodenoberfläche normiert. ....	149
Abbildung 79. Ratenfähigkeit der verschieden modifizierten Zellen. Die Werte einer Zelle mit flüssig prozessierter Kathode (schwarz), werden mit den Werten der Zellen mit trocken prozessierten Kathoden verglichen. Hierbei handelt es sich um eine Zelle in welcher unbeschichtete Aluminiumfolie als Stromableiter dient (grün), und zwei Zellen mit kohlenstoffbeschichteter Aluminiumfolie mit zwei unterschiedlich dicken Kathoden (blau und rot). Der LFP-Anteil beträgt in allen Kathoden 66,8 Gew.-%. ....	151
Abbildung 80. Nyquistplot der Spektren einer Vollzelle im Ausgangszustand und bei SOC 50 nach dem Zyklieren. Die einzelnen Beiträge, welche zur Impedanz der Zellen beitragen sind farbig dargestellt. Im Spektrum der zyklisierten Zelle (grau) lassen sich zusätzlich zu den Widerständen welche im Ausgangszustand vorhanden sind der <i>charge transfer</i> Widerstand und der, der postulierten Reaktionsschicht ( $R_{irrev}$ ) bestimmen. ....	154
Abbildung 81. EDX-Mapping des Randbereichs einer Kompositkathode mit 33,6 Gew.-% LFP im Ausgangszustand. ....	175
Abbildung 82. EDX Aufnahme der Grenzfläche zwischen Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP ) und kohlenstoffbeschichtetem Aluminiumstromableiter. Im C-Spektrum lässt sich die Kohlenstoffbeschichtung auf der Aluminiumfolie erkennen. Zudem ist im Si und im O Spektrum ein Siliziumoxidpartikel zu erkennen. ....	176



Abbildung 83. Sekundärelektronenbild (oben) und ToF-SIMS Aufnahmen der positiven Sekundärionen ( $\text{Si}^+$ mitte, $\text{Fe}^+$ unten). Die obersten $10\ \mu\text{m}$ einer frischen Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP) sind dargestellt. ....	177
Abbildung 84. ToF-SIMS Aufnahme der negativen Ionen. Die obersten $10\ \mu\text{m}$ einer frischen Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP) sind dargestellt. RGB Überlagerung, $\text{PO}_3^-$ in rot, $\text{TFSI}^-$ in grün und $\text{C}_2^-$ in blau. ....	178
Abbildung 85. Sekundärelektronenbild (links) und ToF-SIMS Aufnahmen der positiven Sekundärionen ( $\text{Al}^+$ , $\text{Si}^+$ rechts) und der negativen Ionen: RGB Überlagerung, $\text{PO}_3^-$ in rot, $\text{TFSI}^-$ in grün und $\text{C}_2^-$ in blau. Es sind die C-beschichtete Aluminiumfolie, die Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP) und der SPE einer zyklisierten Zelle dargestellt. ....	179
Abbildung 86. ToF-SIMS Aufnahmen der Sekundärionen $\text{O}^-$ und $\text{Li}_3\text{O}^+$ . Es sind die C-beschichtete Aluminiumfolie, die Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP) und der SPE einer zyklisierten Zelle dargestellt. ....	179
Abbildung 87. ToF-SIMS Analyse einer zyklisierten Kathode (50,2 Gew.-% LFP), mit unbeschichteter, bereits abgezogener Aluminiumfolie. RGB Überlagerung, $\text{PO}_3^-$ in rot, $\text{TFSI}^-$ in grün und $\text{C}_2^-$ in blau. ....	180
Abbildung 88. Fe2p Differenzspektrum. Das normierte Spektrum einer gesputterten LFP-Schicht wurde von dem normierten Spektrum einer LFP-Schicht, auf welche 150 s PEO aufgedampft wurde, abgezogen. ....	181
Abbildung 89. Anodenspektren aus einer Zelle mit Referenzelektrode. Es sind verschiedene Ladezustände während des ersten Zyklus dargestellt. ....	182



---

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 1. Verhältnisse der Materialien in Kompositkathoden unterschiedlicher Zusammensetzung. Angabe in Gew.-%	36
Tabelle 2. Zuordnung von Prozessen anhand ihrer spezifischen Kapazität nach Boukamp.	47
Tabelle 3. Parameter zur Deposition im Daisy-Bat.	52
Tabelle 4. Abscheidedauern der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Grenzflächenexperimente.	53
Tabelle 5. Stöchiometrische Verhältnisse der Elemente in FP und LFP, basierend auf ICP-OES Messungen (normiert auf $x(\text{Fe}) = 1$ ).	57
Tabelle 6. Elementare Zusammensetzung des LFP- und im FP-Pulvers, sowie der LFP Dünnschicht, aus Photoemissionsspektren. Die Werte sind auf den O1s Gehalt normiert.	61
Tabelle 7. Elementare Zusammensetzung des LiTFSI Pulvers und der aufgedampften LiTFSI Schicht aus Photoemissionsspektren.	67
Tabelle 8. Werte der Fitparameter, welche aus den Fits von symmetrischen Zellen und einer Vollzelle im Ausgangszustand erhalten werden. Alle angegebenen Werte sind auf die aktive Fläche normiert.	75
Tabelle 9. Anteile der einzelnen Komponenten der Kompositkathoden in den XPS-Spektren. Alle Werte sind in at.-% angegeben.	88
Tabelle 10. Elementare Zusammensetzungen der Oberflächen der Aluminiumfolien aus einer gealterten kathodensymmetrischen Zelle und einer zyklerten Vollzelle.	89
Tabelle 11. Berechnete Tortuositäten aus Kathoden mit verschiedenen Zusammensetzungen.	101
Tabelle 12. Überblick über das Verhalten des geometrischen Grenzflächenwiderstandes bei Alterung und Zyklisierung von Vollzellen mit verschiedenen Aluminiumfolien und Kathodenzusammensetzungen.	113
Tabelle 13. Über Arrhenius ermittelte Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse.	144



---

## Literaturverzeichnis

---

1. R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess and W. Jaegermann, *Materials Science and Engineering: B*, **192**, 3–25 (2015).
2. R. Korthauer, *Lithium-ion batteries: Basics and applications*, New York NY, Springer Berlin Heidelberg (2017).
3. B. Scrosati and J. Garche, *Journal of Power Sources*, **195**(9), 2419–2430 (2010).
4. J. Janek and W. G. Zeier, *Nat Energy*, **1**(9), 1167 (2016).
5. B. Scrosati, *Nature*, **373**, 557 EP - (1995).
6. A. Arya and A. L. Sharma, *Ionics*, **23**(3), 497–540 (2017).
7. K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**(10), 4303–4418 (2004).
8. G. B. Appetecchi, G. T. Kim, M. Montanino, F. Alessandrini and S. Passerini, *Journal of Power Sources*, **196**(16), 6703–6709 (2011).
9. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**(6861), 359–367 (2001).
10. M. Wietschel, S. Ullrich, P. Markewitz, F. Schulte and F. Genoese, Editors, *Energietechnologien der Zukunft*, Wiesbaden, Springer Fachmedien Wiesbaden (2015).
11. K. Ozawa, *Lithium ion rechargeable batteries*, Weinheim, Wiley-VCH (2009).
12. R. Hausbrand, D. Becker and W. Jaegermann, *Progress in Solid State Chemistry*, **42**(4), 175–183 (2014).
13. A. Manuel Stephan and K. S. Nahm, *Polymer*, **47**(16), 5952–5964 (2006).
14. D. T. Hallinan and N. P. Balsara, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **43**(1), 503–525 (2013).
15. *Lithium-Polymer-Akkumulator*. Wikipedia, <https://de.wikipedia.org/wiki/Lithium-Polymer-Akkumulator>.
16. Y. Xia, K. Tatsumi, T. Fujieda, P. P. Prosini and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(6), 2050 (2000).
17. H. Zhang, C. Liu, L. Zheng, F. Xu, W. Feng, H. Li, X. Huang, M. Armand, J. Nie and Z. Zhou, *Electrochimica Acta*, **133**, 529–538 (2014).
18. K. Hanai, T. Maruyama, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, *Journal of Power Sources*, **178**(2), 789–794 (2008).
19. K. Hanai, K. Kusagawa, M. Ueno, T. Kobayashi, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, *Journal of Power Sources*, **195**(9), 2956–2960 (2010).
20. K. Hanai, M. Ueno, N. Imanishi, A. Hirano, O. Yamamoto and Y. Takeda, *Journal of Power Sources*, **196**(16), 6756–6761 (2011).
21. A. Schwöbel, R. Hausbrand and W. Jaegermann, *Solid State Ionics*, **273**, 51–54 (2015).
22. G. Cherkashinin, R. Hausbrand and W. Jaegermann, *J. Electrochem. Soc.*, **166**(3), A5308–A5312 (2019).
23. A. Schwöbel, W. Jaegermann and R. Hausbrand, *Solid State Ionics*, **288**, 224–228 (2016).
24. M. Herstedt, M. Stjern Dahl, A. Nyttén, T. Gustafsson, H. Rensmo, H. Siegbahn, N. Ravet, M. Armand, J. O. Thomas and K. Edström, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**(9), A202 (2003).
25. M. Winter and J. O. Besenhard, *Chemie in Unserer Zeit*, **33**(6), 320–332 (1999).
26. A. Luntz, *The journal of physical chemistry letters*, **6**(2), 300–301 (2015).
27. J. B. Goodenough, *Interface magazine*, **25**(3), 67–70 (2016).
28. P. G. Bruce, *Chem. Commun.*, **9**(19), 1817 (1997).
29. N. Ogihara, S. Kawauchi, C. Okuda, Y. Itou, Y. Takeuchi and Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(7), A1034 (2012).

30. J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **163**(7), A1373-A1387 (2016).
31. D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz and R. E. Newnham, *Journal of the American Ceramic Society*, **73**(8), 2187–2203 (1990).
32. J. Landesfeind, D. Pitzl and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, A1773-A1783 (2017).
33. H. Yamada, *Journal of the Indian Institute of Science*, **96**(4), 315–323 (2016).
34. K. Takada, *AIP Conference Proceedings* 1765, 020008-1–020008-7 (2016).
35. T. Osaka and Z. Ogumi, *Nanoscale technology for advanced lithium batteries*, Springer New York (2014).
36. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, *Nature materials*, **10**(9), 682–686 (2011).
37. *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotenzial in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen*, Eggenstein-Leopoldshafen, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (2010).
38. D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini and M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **103**(20), 4164–4170 (1999).
39. M. Armand, *Solid State Ionics*, **69**(3-4), 309–319 (1994).
40. M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, A. Łasińska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska and A. Affek, *Electrochimica Acta*, **50**(19), 3969–3977 (2005).
41. J. Wang and X. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **8**(4), 1110–1138 (2015).
42. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* (144), 1188–1194 (1997).
43. N. Ohmer, *In situ Characterization of Phase Evolution in LiFePO<sub>4</sub>*, Dissertation, Universität Stuttgart (2015).
44. A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska and L. Häggström, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**(2), 66–68 (2000).
45. W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources*, **196**(6), 2962–2970 (2011).
46. S.-Y. Chung, J. T. Bloking and Y.-M. Chiang, *Nature materials*, **1**(2), 123–128 (2002).
47. K. Zaghib, A. Guerfi, P. Hovington, A. Vijh, M. Trudeau, A. Mauger, J. B. Goodenough and C. M. Julien, *Journal of Power Sources*, **232**, 357–369 (2013).
48. D. Morgan, A. van der Ven and G. Ceder, *Solid State Ionics*, **7**(2), A30 (2004).
49. F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder and D. Morgan, *Solid State Communications*, **132**(3-4), 181–186 (2004).
50. L. Castro, R. Dedryvère, M. El Khalifi, P.-E. Lippens, J. Bréger, C. Tessier and D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C*, **114**(41), 17995–18000 (2010).
51. R. Malik, A. Abdellahi and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **160**(5), A3179-A3197 (2013).
52. M. Gaberscek, R. Dominko and J. Jamnik, *Journal of Power Sources*, **174**(2), 944–948 (2007).
53. V. Srinivasan and J. Newman, *Journal of Power Sources*, **151**(10), A1517 (2004).
54. C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras and F. Weill, *Nature Materials*, **7**, 665–671 (2008).
55. P. P. Prosini, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(10), A1925 (2005).
56. M. Lachal, R. Bouchet, A. Boulineau, S. Surblé, C. Rossignol, F. Alloin and S. Obbade, *Solid State Ionics*, **300**, 187–194 (2017).
57. B. Lestriez, *Comptes Rendus Chimie*, **13**(11), 1341–1350 (2010).

- 
58. J. Janek, *Solid State Ionics*, **131**(1-2), 129–142 (2000).
  59. K. Takada, T. Ohno, N. Ohta, T. Ohnishi and Y. Tanaka, *ACS Energy Lett.*, **3**(1), 98–103 (2017).
  60. M. R. Busche, T. Drossel, T. Leichtweiss, D. A. Weber, M. Falk, M. Schneider, M.-L. Reich, H. Sommer, P. Adelhelm and J. Janek, *Nature chemistry*, **8**(5), 426–434 (2016).
  61. C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, Weinheim, Wiley-VCH (2005).
  62. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Newark, John Wiley & Sons Incorporated (2018).
  63. F. Scholz and A. M. Bond, *Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications*, Berlin, New York, Springer (2002).
  64. G. Friedbacher and H. Bubert, *Surface and thin film analysis: A compendium of principles, instrumentation, and applications*, Weinheim, Wiley-VCH (2011).
  65. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg (2003).
  66. A. Fuchs, *Der Frontkontakt der CdTe-Dünnschichtsolarzelle: Charakterisierung und Modifizierung von Puffer- und Fensterschichten und deren Grenzflächen*, Dissertation, TU Darmstadt (2015).
  67. J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Eden Prairie, MN, Perkin-Elmer Corporation (1992).
  68. J. C. Vickerman and I. S. Gilmore, *Surface analysis: The principal techniques*, Chichester, Wiley (2009).
  69. Leibniz Universität Hannover, *Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie* (2008).
  70. Clariant, *Technical Data Sheet Life Power P2 (C-LiFePO<sub>4</sub>)*.
  71. H. Graebe, A. Netz, S. Baesch, V. Haerdtnr and A. Kwade, *ECS Trans.*, **77**(11), 393–401 (2017).
  72. M. Ender, J. Illig and E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, **164**(2), A71-A79 (2016).
  73. J. Costard, M. Ender, M. Weiss and E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, **164**(2), A80-A87 (2016).
  74. S. Solchenbach, D. Pritzl, E. J. Y. Kong, J. Landesfeind and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **163**(10), A2265-A2272 (2016).
  75. F. J. Simon, L. Blume, M. Hanauer, U. Sauter and J. Janek, *J. Electrochem. Soc.*, **165**(7), A1363-A1371 (2018).
  76. P. Bach, M. Stratmann, I. Valencia-Jaime, A. H. Romero and F. U. Renner, *Electrochimica Acta*, **164**, 81–89 (2015).
  77. X.-J. Wang, H.-Y. Chen, X. Yu, L. Wu, K.-W. Nam, J. Bai, H. Li, X. Huang and X.-Q. Yang, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **47**(25), 7170–7172 (2011).
  78. X.-F. Sun, Y.-L. Xu, G.-G. Chen, T. Li and Jia, M.-R., Li, L., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **6**(30), 1403–1412 (2014).
  79. J. L. Jones, J.-T. Hung and Y. S. Meng, *Journal of Power Sources*, **189**(1), 702–705 (2009).
  80. J. R. Macdonald, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **223**(1-2), 25–50 (1987).
  81. J.T.S. Irvine, A. R. West, E. Amano, A. Huanosta and R. Valenzuela, *Solid State Ionics*, **40–41**, 220–223 (1990).
  82. B. A. Boukamp, *Electrochemistry of Materials: Impedance Spectroscopy*, Toronto (July).
  83. H. Ju, J. Wu and Y. Xu, *Journal of Chemical Sciences*, **125**(3), 687–693 (2013).
  84. J. Euler and W. Nonnenmacher, *Electrochimica Acta*, **2**(4), 268–286 (1960).



- 
85. Z. Siroma, T. Sato, T. Takeuchi, R. Nagai, A. Ota and T. Ioroi, *Journal of Power Sources*, **316**, 215–223 (2016).
86. N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki and Y. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, **119**(9), 4612–4619 (2015).
87. Daisy-BAT, [https://www.mawi.tu-darmstadt.de/media/of/bilder\\_2/forschung/DaisyBat.PNG](https://www.mawi.tu-darmstadt.de/media/of/bilder_2/forschung/DaisyBat.PNG).
88. H. Geng, *Semiconductor manufacturing handbook*, New York, London, McGraw-Hill (2005).
89. A. Bunting, S. Uhlenbruck, C. Dellen, M. Finsterbusch, C.-L. Tsai, D. Sebold, H. P. Buchkremer and R. Vaßen, *Journal of Power Sources*, **281**, 326–333 (2015).
90. T. Ferber, *to be published*.
91. R. Precht, *Solid State Lithium Batterien mit organischen Kathoden: Herstellung und Charakterisierung von Feststoff-Dünnschichtbatterien*, Dissertation, TU Darmstadt (2017).
92. A. Klein, T. Mayer, A. Thissen and W. Jaegermann. in *Methods in Physical Chemistry*, p. 477 (2012).
93. B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Reading, Mass., London, Addison-Wesley (1978).
94. L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken and C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Wiesbaden, Vieweg+Teubner (2009).
95. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker - Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
96. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**(2), 309–319 (1938).
97. G. Chen, X. Song and T. J. Richardson, *Solid State Ionics*, **9**(6), A295 (2006).
98. R. Dedryvère, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, C. Delmas and D. Gonbeau, *Chem. Mater.*, **20**(22), 7164–7170 (2008).
99. T. Yamashita and P. Hayes, *Applied Surface Science*, **254**(8), 2441–2449 (2008).
100. S. J. Rajoba, L. D. Jadhav, P. S. Patil, D. K. Tyagi, S. Varma and B. N. Wani, *Journal of Elec Materi*, **46**(3), 1683–1691 (2017).
101. T. Yamashita and P. Hayes, *Applied Surface Science*, **254**(8), 2441–2449 (2008).
102. A. A. Reitingner, N. A. Hutter, A. Donner, M. Steenackers, O. A. Williams, M. Stutzmann, R. Jordan and J. A. Garrido, *Adv. Funct. Mater.*, **23**(23), 2979–2986 (2013).
103. J. F. Moulder, W. F. Stickle and P. E. Sobol, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Eden Prairie, Minn., Physical Electronics, Inc (1995).
104. A. F. Orliukas, K.-Z. Fung, V. Venckutė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Maneikis, T. Šalkus and A. Kežionis, *Lith. J. Phys.*, **54**(2), 106–113 (2014).
105. A. Dixit, K. Bazzi, M. B. Sahana, C. Sudakar, M. Nazri, V. Naik, V. K. Garg, A.C. Oliveira, P. P. Vaishnava, G. A. Nazri, R. Naik, *American Physical Society*, (2012).
106. Z. Jinli, W. Jiao, L. Yuanyuan, N. Ning, G. Junjie, Y. Feng and L. Wei, *J. Mater. Chem. A*, **3**(5), 2043–2049 (2015).
107. R. Dedryvère, S. Leroy, H. Martinez, F. Blanchard, D. Lemordant and D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B*, **110**(26), 12986–12992 (2006).
108. B. Sun, C. Xu, J. Mindemark, T. Gustafsson, K. Edström and D. Brandell, *J. Mater. Chem. A*, **3**(26), 13994–14000 (2015).

- 
109. V. Sharova, A. Moretti, T. Diemant, A. Varzi, R.J. Behm and S. Passerini, *Journal of Power Sources*, **375**, 43–52 (2018).
  110. R. Petibon, C. P. Aiken, N. N. Sinha, J. C. Burns, H. Ye, C. M. VanElzen, G. Jain, S. Trussler and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **160**(1) (2013).
  111. C. H. Chen, J. Liu and K. Amine, *Journal of Power Sources*, **96**(2), 321–328 (2001).
  112. M. Ender, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(2), A128 (2012).
  113. R. Bouchet, S. Lascaud and M. Rosso, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(10), A1385 (2003).
  114. J. Jamnik, *Solid State Ionics*, **157**(1-4), 19–28 (2003).
  115. M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko and J. Jamnik, *Journal of Power Sources*, **11**(10), A170 (2008).
  116. C. Xu, B. Sun, T. Gustafsson, K. Edström, D. Brandell and M. Hahlin, *J. Mater. Chem. A*, **2**(20), 7256–7264 (2014).
  117. I. Osada, J. Zamory, E. Paillard and S. Passerini, *Journal of Power Sources*, **271**, 334–341 (2014).
  118. A. Heckmann, M. Krott, B. Streipert, S. Uhlenbruck, M. Winter and T. Placke, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, **18**(1), 156–163 (2017).
  119. H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine and J. W. Evans, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(12), 4399 (2000).
  120. D. Di Censo, I. Exnar and M. Graetzel, *Electrochemistry Communications*, **7**(10), 1000–1006 (2005).
  121. L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch and R. Atanasoski, *Journal of Power Sources*, **68**(2), 320–325 (1997).
  122. R. Korthauer, Editor, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Berlin, Springer Vieweg (2013).
  123. R.-S. Kühnel and A. Balducci, *Journal of Power Sources*, **249**, 163–171 (2014).
  124. M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto and M. Ishikawa, *Electrochimica Acta*, **47**(17), 2787–2793 (2002).
  125. W. Liu, N. Liu, J. Sun, P.-C. Hsu, Y. Li, H.-W. Lee and Y. Cui, *Nano letters*, **15**(4), 2740–2745 (2015).
  126. X. Qian, N. Gu, Z. Cheng, X. Yang, E. Wang and S. Dong, *Electrochimica Acta*, **46**(12), 1829–1836 (2001).
  127. B. Scrosati, *Journal of Power Sources*, **100**(1-2), 93–100 (2001).
  128. M. Kerner, N. Pylahan, J. Scheers and P. Johansson, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **17**(29), 19569–19581 (2015).
  129. N. Koshizaki, H. Umehara and T. Oyama, *Thin Solid Films*, **325**(1-2), 130–136 (1998).
  130. R. L. Schmitt, J. A. Gardella, J. H. Magill and R. L. Chin, *Polymer*, **28**(9), 1462–1466 (1987).
  131. Dow Chemicals, *Materialdatenblatt Polyethyleneoxide*.
  132. H. Gräbe, *Prozesstechnologie und Morphologie von lösemittelfrei hergestellten Feststoff-Lithium-Ionen-Batterien*, Dissertation, TU Braunschweig (2019).
  133. G. G. Eshetu, T. Diemant, S. Grugeon, R. J. Behm, S. Laruelle, M. Armand and S. Passerini, *ACS applied materials & interfaces*, **8**(25), 16087–16100 (2016).
  134. R. Shahid and S. Murugavel, *Materials Chemistry and Physics*, **140**(2-3), 659–664 (2013).
  135. S. Chapi, S. Raghu, K. Subramanya, K. Archana, V. Mini and H. Devendrappa, p. 1275, AIP Publishing LLC (2014).

- 
136. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Materials*, **5**(1), 33–46 (2007).
137. Z.-Y. Mao, Y.-P. Sun and K. Scott, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **766**, 107–119 (2016).
138. P. Braun, C. Uhlmann, M. Weiss, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources*, **393**, 119–127 (2018).
139. P. P. Prosini, *Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries*, London, Springer London (2011).
140. W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux and M. Armand, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**(34), 6823–6832 (1995).
141. T. R. Jow, M. B. Marx and J. L. Allen, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(5), A604-A612 (2012).

---

## Anhang

---

### A.1. REM-EDX Aufnahmen von Kompositkathoden

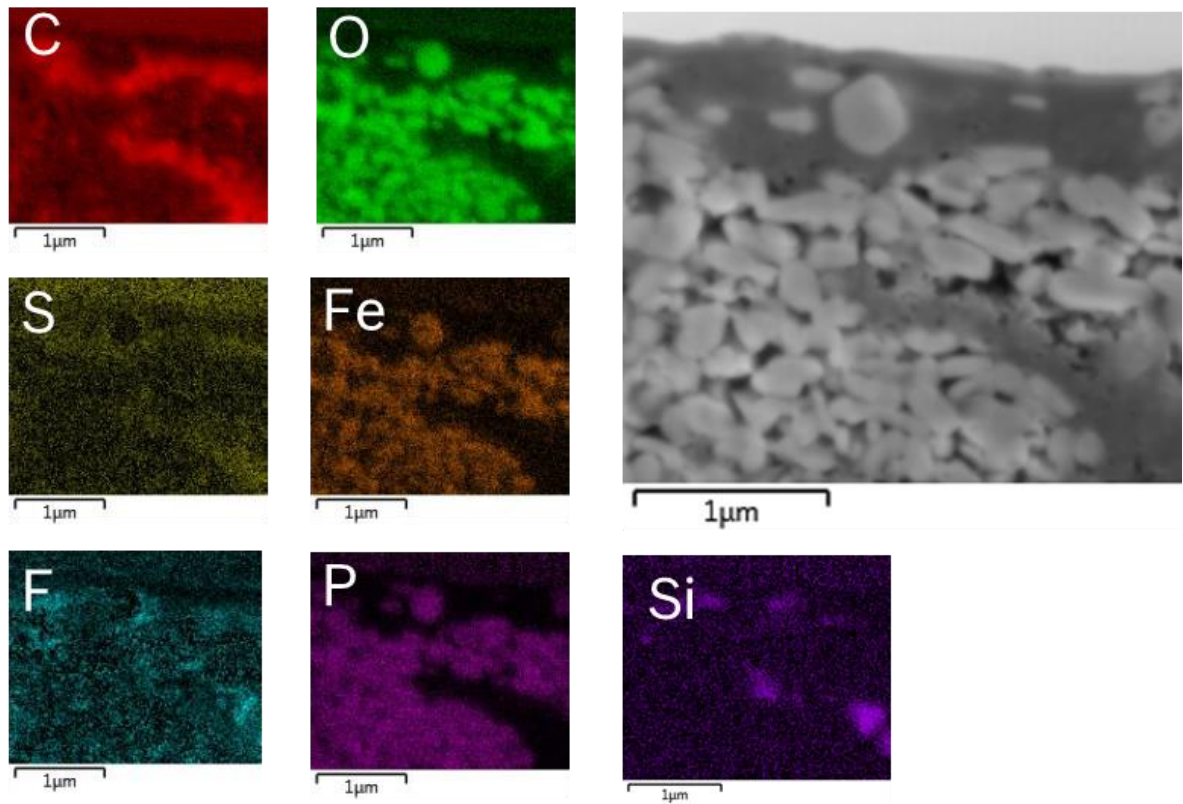


Abbildung 81. EDX-Mapping des Randbereichs einer Kompositkathode mit 33,6 Gew.-% LFP im Ausgangszustand.

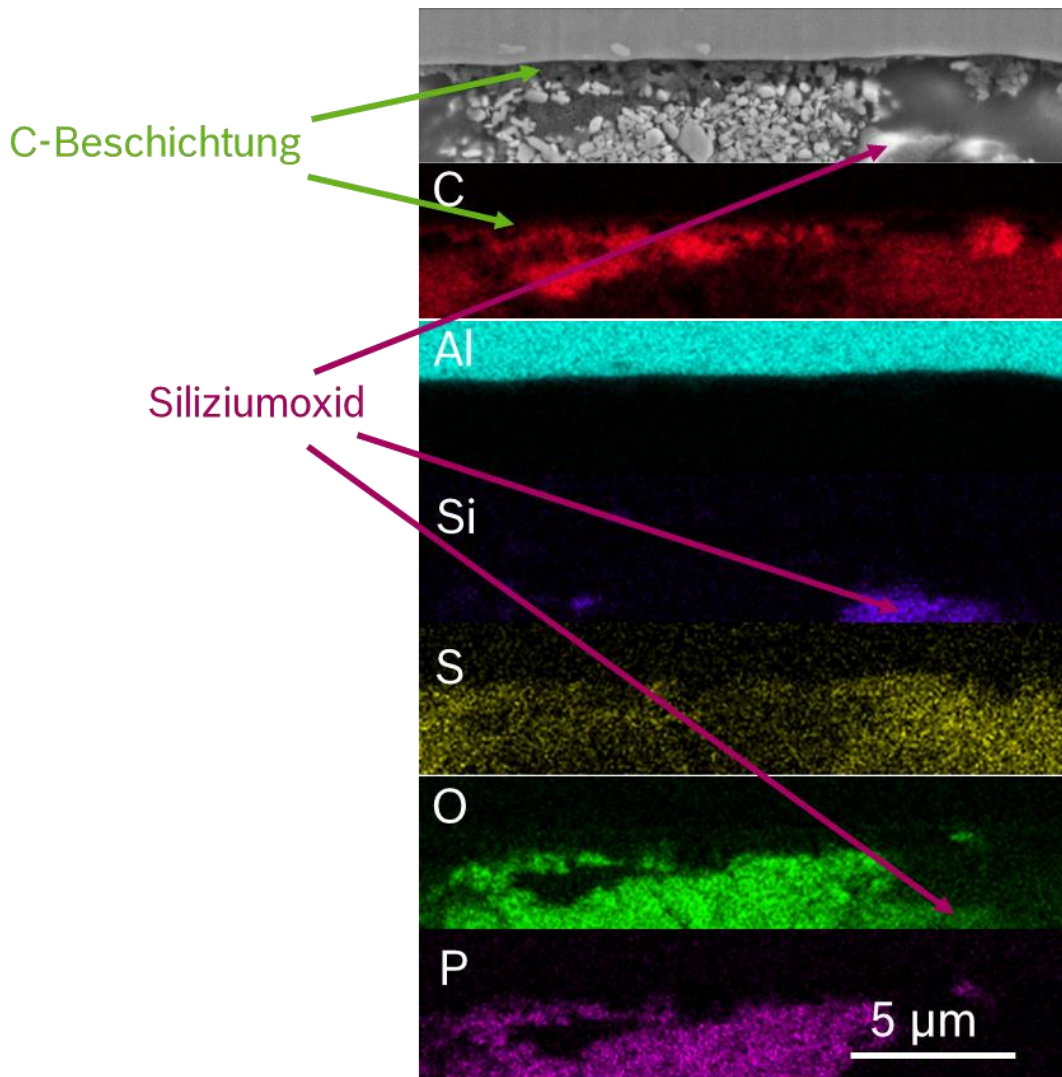


Abbildung 82. EDX Aufnahme der Grenzfläche zwischen Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP ) und kohlenstoffbeschichtetem Aluminiumstromableiter. Im C-Spektrum lässt sich die Kohlenstoffbeschichtung auf der Aluminiumfolie erkennen. Zudem ist im Si und im O Spektrum ein Siliziumoxidpartikel zu erkennen.

## A.2. Charakterisierung der Kompositkathoden mittels ToF-SIMS

Für Analysen mittels ToF-SIMS wurden drei verschiedene Kompositkathoden mittels FIB präpariert. Hierbei handelte es sich um eine Kathode im Ausgangszustand und zwei Kathoden, welche in einer Vollzelle zyklisiert wurden. Alle drei Kathoden weisen eine Zusammensetzung von 50,2 Gew.-% LFP auf.

In Abbildung 83 sind die obersten ca. 10 µm einer Kompositkathode im Ausgangszustand dargestellt. Im Sekundärionenbild (oben) lässt sich eine inhomogene Verteilung der Komponenten erkennen. Oben im Bild ist die raue Oberfläche der Kathode zu erkennen. Die  $\text{Si}^+$  und  $\text{Fe}^+$  Sekundärionenbilder zeigen die Verteilung dieser Elemente in der



Kompositkathode. Anhand der  $\text{Fe}^+$  Verteilung lassen sich die LFP Partikel zuordnen. In dieser Kathode lassen sich, wie in den REM-Analysen, Siliziumpartikel detektieren. In der in Abbildung 84 dargestellten RGB Überlagerung der negativen Sekundärionen lassen sich verschiedene Phasen erkennen. An der Oberfläche wird nur wenig LFP ( $\text{PO}_3^-$ , rot) detektiert, jedoch viel  $\text{TFSI}^-$  (grün).

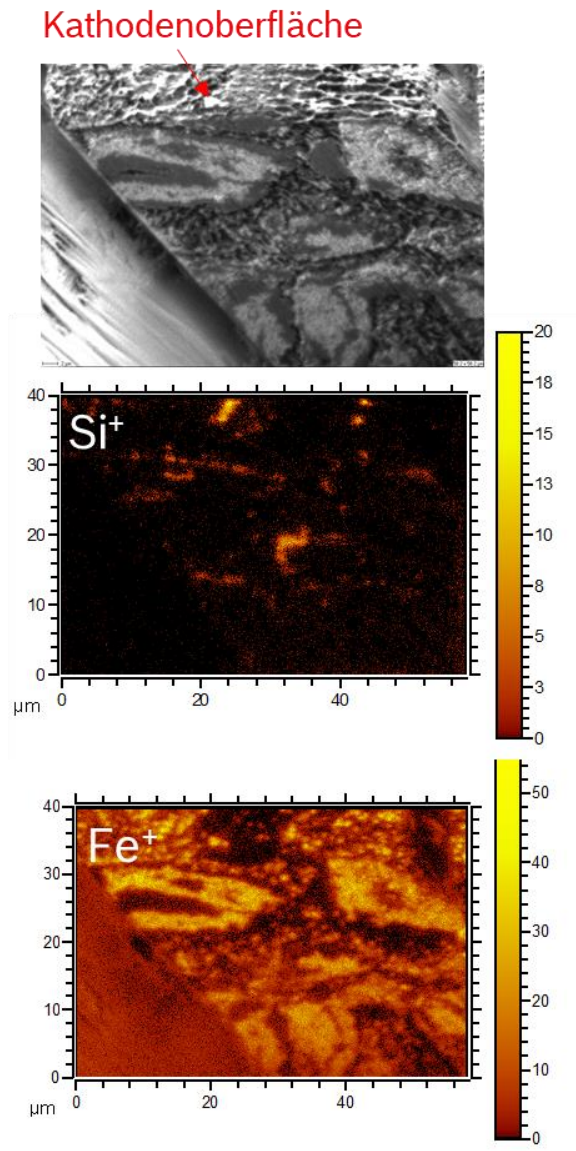


Abbildung 83. Sekundärelektronenbild (oben) und ToF-SIMS Aufnahmen der positiven Sekundärionen ( $\text{Si}^+$  mitte,  $\text{Fe}^+$  unten). Die obersten 10  $\mu\text{m}$  einer frischen Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP) sind dargestellt.

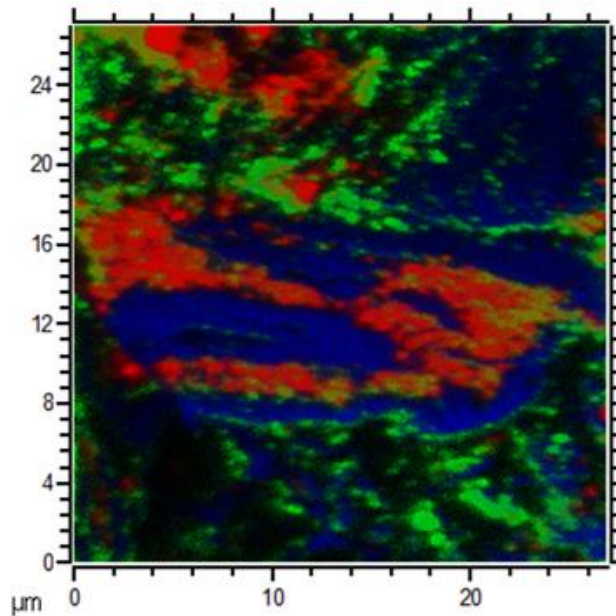


Abbildung 84. ToF-SIMS Aufnahme der negativen Ionen. Die obersten 10 µm einer frischen Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP) sind dargestellt. RGB Überlagerung, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> in rot, TFSI<sup>-</sup> in grün und C<sub>2</sub><sup>-</sup> in blau.

In Abbildung 85 sind Analysen an einer zyklisierten Kathode dargestellt. Die Dicke dieser Kathode beträgt 23 µm. Neben der Kathode sind die kohlenstoffbeschichtete Aluminiumfolie und der Polymerelektrolytseparator im Sekundärionenbild (links oben) zu sehen. Aluminium ist nur in der Folie nachweisbar. Silizium wird stellenweise im Inneren der Kathodenschicht nachgewiesen. Die Größe der siliziumhaltigen Strukturen beträgt wenige µm. An den Kathodenrändern sind keine Auffälligkeiten bezüglich der Si-Verteilung zu beobachten.

Die RGB Aufnahme (Abbildung 85 rechts unten) zeigt eine Inhomogenität der Verteilung der verschiedenen Materialien in der Kompositkathode. Auffällig ist die Anreicherung an TFSI<sup>-</sup> (grün) an der Grenzfläche zwischen Kompositkathode und SPE. An dieser Grenzfläche sind auffällige gelbe Stellen zu erkennen, diese zeigen eine Überlagerung von TFSI<sup>-</sup> (grün) und PO<sub>3</sub><sup>-</sup> (rot) an. In der an die Aluminiumfolie grenzende Hälfte der Kompositkathode wird nahezu kein TFSI<sup>-</sup> detektiert. Jedoch lassen sich an der Grenzfläche zum Aluminium stärkere Emissionen an Li<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und O<sup>-</sup> detektieren (Abbildung 86). Diese stammen möglicherweise von Zersetzungsprodukten des LiTFSI.



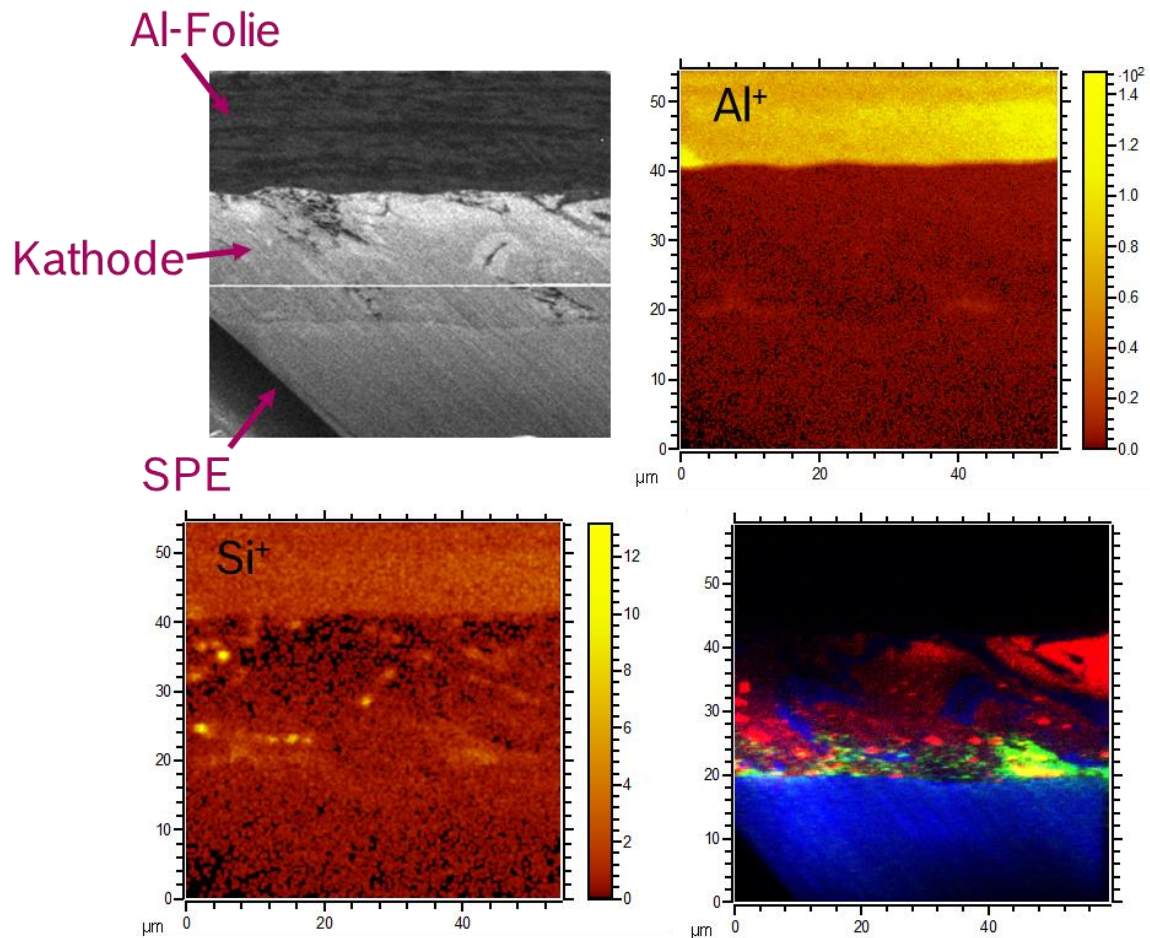


Abbildung 85. Sekundärelektronenbild (links) und ToF-SIMS Aufnahmen der positiven Sekundärionen ( $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$  rechts) und der negativen Ionen: RGB Überlagerung,  $\text{PO}_3^-$  in rot,  $\text{TFSI}^-$  in grün und  $\text{C}_2^-$  in blau. Es sind die C-beschichtete Aluminiumfolie, die Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP) und der SPE einer zyklisierten Zelle dargestellt.

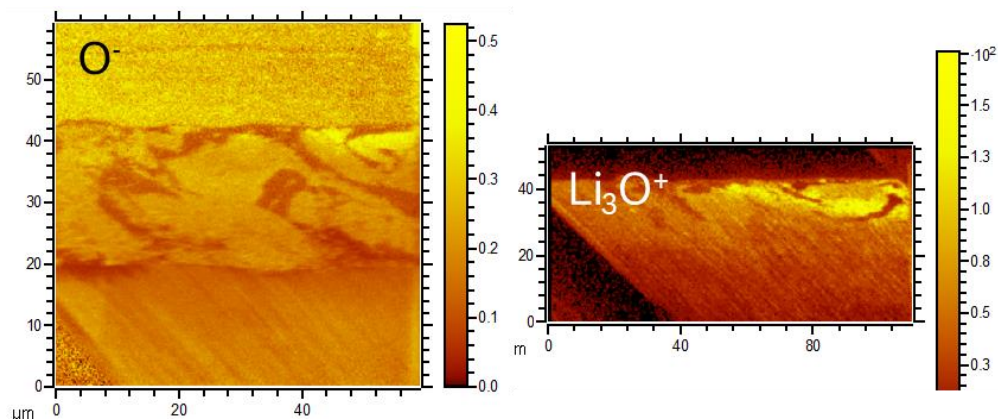


Abbildung 86. ToF-SIMS Aufnahmen der Sekundärionen  $\text{O}^-$  und  $\text{Li}_3\text{O}^+$ . Es sind die C-beschichtete Aluminiumfolie, die Kompositkathode (50,2 Gew.-% LFP) und der SPE einer zyklisierten Zelle dargestellt.

In Abbildung 87 ist die RGB Überlagerung dargestellt, welche an einer zyklisierten Kathode gemessen wurde. Diese Kathode war in einer Zelle mit Aluminiumstromableiter ohne

Kohlenstoffbeschichtung verbaut. LiTFSI, an der grünen Farbe für die TFSI-Ionen zu erkennen, ist in dieser Kathode homogen über die gesamte Kathode verteilt. Ebenfalls weist der große gelbe Bereich auf eine gute Verteilung von LiTFSI (grün) und LFP (rot) hin. Dieser Unterschied der LiTFSI Detektion in den beiden zyklisierten Kathoden ist möglicherweise auf die verwendete Aluminiumfolie zurückzuführen. Jedoch kann der Unterschied in der LiTFSI Verteilung auch an der Durchmischung der individuellen Kathode liegen. Zudem ist nicht auszuschließen, dass aufgrund des FIB Sputterns durch die verschiedenen Schichten der Probe Messartefakte während der ToF-SIMS Messung auftreten.

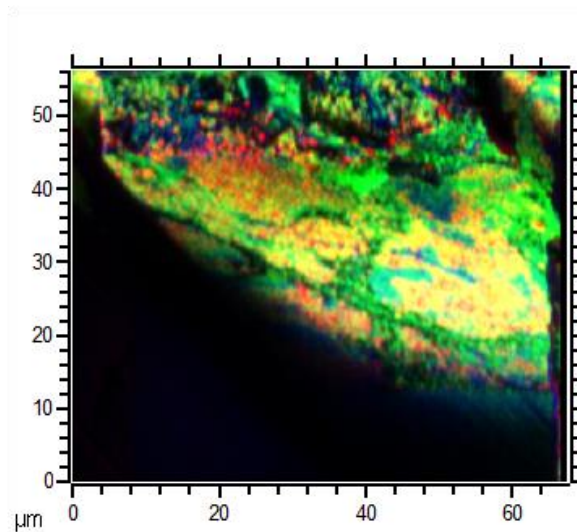


Abbildung 87. ToF-SIMS Analyse einer zyklisierten Kathode (50,2 Gew.-% LFP), mit unbeschichteter, bereits abgezogener Aluminiumfolie. RGB Überlagerung,  $\text{PO}_3^-$  in rot,  $\text{TFSI}^-$  in grün und  $\text{C}_2^-$  in blau.

### A.3. XPS

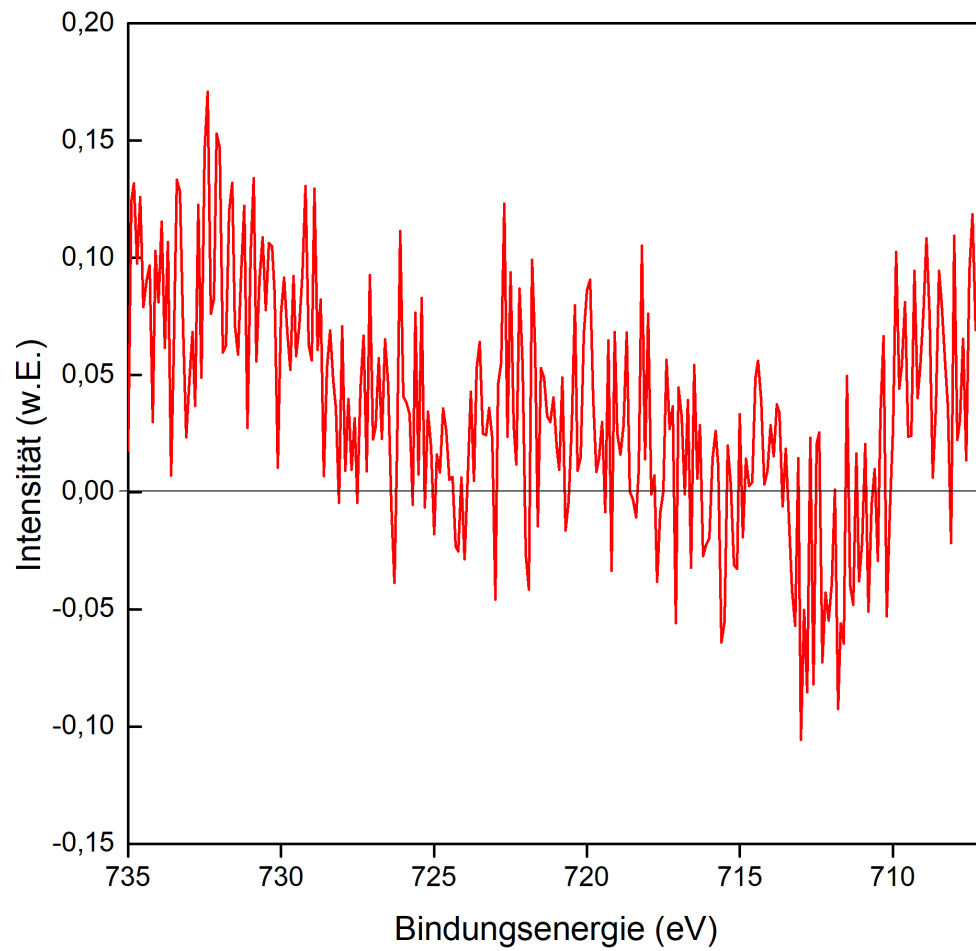


Abbildung 88. Fe2p Differenzspektrum. Das normierte Spektrum einer gesputterten LFP-Schicht wurde von dem normierten Spektrum einer LFP-Schicht, auf welche 150 s PEO aufgedampft wurde, abgezogen.

#### A.4. EIS Anodenspektrum

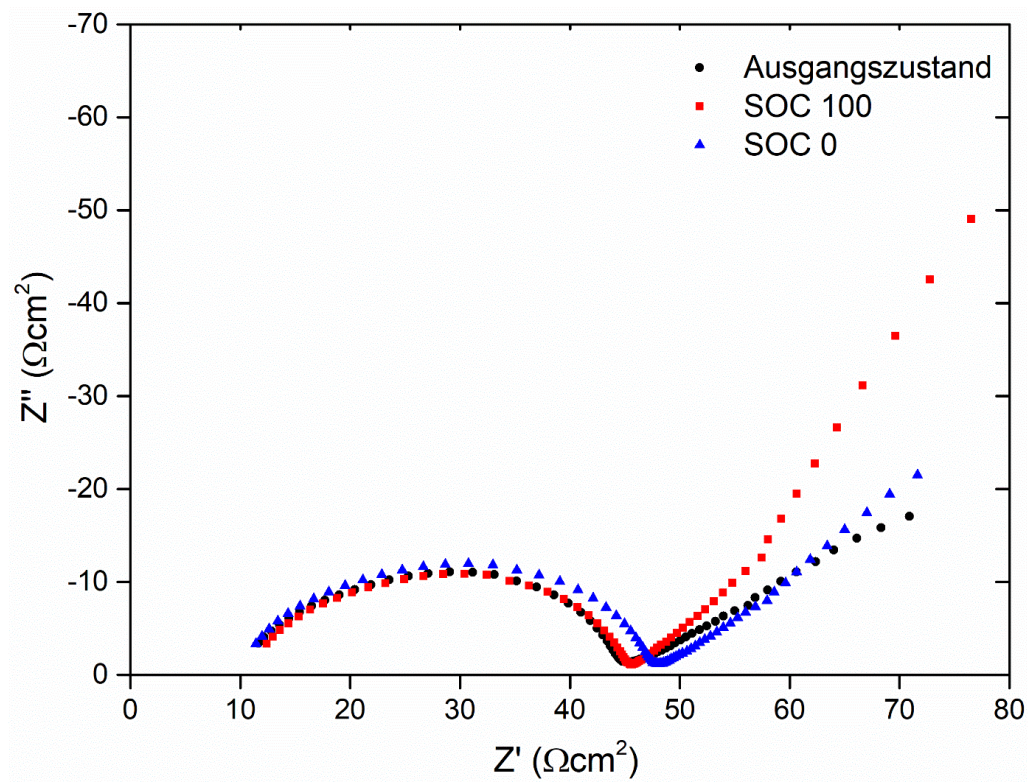


Abbildung 89. Anodenspektren aus einer Zelle mit Referenzelektrode. Es sind verschiedene Ladezustände während des ersten Zyklus dargestellt.

### Publikationen

H. Graebe, A. Netz, S. Baesch, **V. Haerdtnr**, A. Kwade, *A Solvent-Free Electrode Coating Technique for All Solid State Lithium Ion Batteries*, ECS Trans., **77** (11), 393–401 (2017).

**V. Wurster**, C. Engel, H. Graebe, T. Ferber, W. Jaegermann, R. Hausbrand, *Characterization of the Interfaces in LiFePO<sub>4</sub>/PEO-LiTFSI Composite Cathodes and to the Adjacent Layers*, Journal of The Electrochemical Society, **166** (3), A5410-A5420 (2019).

### Konferenzbeiträge

**V. Haerdtnr**, C. Engel, H. Graebe, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Interface characterization in solid state cathodes by EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) – cell design and first results on PEO-based electrodes*, Poster, Lithium Battery Discussions, **2017**, Arcachon, Frankreich

**V. Wurster**, C. Engel, H. Graebe, F. Simon, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Interface characterization in dry polymer cathodes by EIS and XPS - the PEO/ LFP interface*, Poster, International Meeting on Lithium Batteries, **2018**, Kyoto, Japan

**V. Wurster**, C. Engel, *Impedance Investigations on Cathodes for Polymer Batteries*, Vortrag, 7. Bosch PhD Conference, **2017**, Renningen

H. Graebe, A. Netz, S. Baesch, **V. Haerdtnr**, A. Kwade, *Solvent-free Electrode Coating Technique for All Solid State Lithium Ion Batteries*, Vortrag, 231st ECS Meeting, **2017**, New Orleans, USA

### Betreute Arbeiten

**Jean Philippe Beaupain**: Charakterisierung von Grenzflächeneffekten in Polymer-Festkörperbatterien, *Forschungsmodul*

**Nils Baumgarten**: Charakterisierung von Grenzflächen in Festkörper Lithiumeisenphosphat-Komposit-Kathoden mittels eines Referenzelektrodendesigns, *Forschungsmodul*

---

## Lebenslauf

---

Name: Verena Wurster geb. Härdtnr

Geburtsdatum: 26.11.1989 in Pforzheim

### Ausbildung

09/1996 – 07/2000

Grundschule Wildberg

09/2000 – 06/2009

Otto-Hahn-Gymnasium Nagold  
Allgemeine Hochschulreife, Note: 1,4

04/2010 – 10/2015

Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Chemie  
(Diplom), Note: 1,1

12/2015 – 07/2019

Technische Universität Darmstadt,  
Dissertation im Fachgebiet Materialwissenschaft,  
Fachbereich Oberflächenforschung

### Berufliche Laufbahn

04/2013 – 08/2013

Robert Bosch GmbH in Gerlingen-Schillerhöhe,  
Industriepraktikum in der zentralen Forschung

03/2015 – 10/2015

Robert Bosch GmbH in Renningen, Diplomarbeit,  
„Entwicklung und Charakterisierung von  
Kathodenschichten für Lithium-Batterien“

12/2015 – 11/2018

Robert Bosch GmbH in Renningen,  
Doktorandenprogramm in der zentralen  
Forschung

Seit 12/2018

Robert Bosch GmbH in Feuerbach,  
Entwicklungsingenieurin, Vorentwicklung  
Abgassensorik (Luftqualität)

### Freiwillige soziale Arbeit

10/2009 – 01/2010

Pallotti Middle School in Madurai (Indien),  
Lehrtätigkeit